Die Stromerzeugung durch fallende Teilchen in Flüssigkeiten und der absolute Nullpunkt des Potentials.

Inaugural-Dissertation,

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ehrhart Mäkelt

aus Dresden.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Leipzig 1909.

Buchdruckerei Julius Brandstätter.

Angenommen von der math.-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Le Blanc und Des Coudres.

Leipzig, den 16. Dez. 1909.

Der Procancellar
K. Rohn.

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0124

Inhaltsverzeichnis.

Vorrede . . . . . S. 7

Einleitung . . . . . S. 9
Dorns Versuche . . . . . S. 9
Billiters Versuche und Theorie . . . . . S. 10
Die elektrischen Doppelschichten . . . . . S. 15
Perrins Untersuchung der Elektroendosmose und seine Regeln S. 18

Das Verfahren . . . . . S. 24
Die Apparatur . . . . . S. 24
Die Beobachtung der Ströme und der Verlauf der Stromzeitkurven (Zipfelkurven) . . . . . S. 27
Beladungskurven . . . . . S. 35
Die Dauer der Beobachtungen . . . . . S. 39

Die Versuche . . . . . S. 43
Nachprüfung der Versuche Billiters . . . . . S. 43
Versuche mit Silberelektroden und Silberteilchen . . . . . S. 43
Lösungen von Cyankalium . . . . . S. 59
Versuche mit Silberelektroden und Chromchlorid . . . . . S. 62
Silberelektroden, Cyankalium und Kieselsäure . . . . . S. 65
Graphitelektroden und Diamanten . . . . . S. 67

Die Ergebnisse . . . . . S. 68
Das Wiederfinden der Regeln Perrins . . . . . S. 68
Kein Nullpunkt des Potentials bei Billiter . . . . . S. 71
Kritik seiner Versuche . . . . . S. 73
Grösse der Stromstärken . . . . . S. 75
Auflösungsvorgänge . . . . . S. 77
Diffusionsvorgänge . . . . . S. 78
Adsorptionsvorgänge . . . . . S. 81

Theoretische Betrachtungen . . . . . S. 84
Nochmals Billiter . . . . . S. 84
Zur Tropfelektrode . . . . . S. 86
Der Mechanismus der Stromerzeugung . . . . . S. 88

Zusammenfassung . . . . . S. 96

Vorrede.

Unter all den Versuchen, die bisher unternommen worden waren, das absolute Potential einer Elektrode wahrscheinlich zu machen, haben die von Billiter angestellten ein gewisses Aufsehen dadurch erregt, dass ihre Ergebnisse mitsamt der Erklärung des Autors den absoluten Nullpunkt des Potentials der Kalomelnormalelektrode an einer ganz anderen Stelle vermuten ließen, als seine Lage sonst angenommen wurde. Hatte man nach dem Vorgange Ostwalds auf Grund der mit der Tropfelektrode und dem Kapillarelektrometer ziemlich übereinstimmend erhaltenen Ergebnisse das Quecksilber in der Kalomel-Dezinormalelektrode als um etwa 0,613 Volt positiv gegen die Lösung geladen angesehen, so sollte dieser Wert nun nach den Versuchen Billiters[1]) um dreiviertel Volt zu hoch gegriffen sein, das Quecksilber sollte etwa 0,125 Volt negativ geladen sein. Namentlich auffallend war es, daß Billiter mit sieben verschiedenen Methoden[2]) übereinstimmend diesen selben Wert erhalten hatte. Freilich wurde die Sachlage noch besonders dadurch verwickelt, daß Billiter bei einigen seiner Methoden (den letzten) neben dem neuen Werte zugleich auch den früheren erhielt; er fand in der Reihe der Potentiale des Metalls in seiner Lösung einen Wechsel des elektrischen Ladungszeichens sowohl bei —0,613 wie bei +0,125 Volt bezogen auf die Dezi-

[1]) J. Billitzer: Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 638—642, (1902). Der Verfasser veröffentlicht seit dem Herbst 1908 unter dem Namen Billiter.

[2]) J. Billitzer: Drudes Annalen der Physik **11**, 902—936, (1903); Zeitschr. f. physik. Ch. **45**, 307—330 (1903), **48**, 513—541 u. 542—548 (1904). Eine Zusammenstellung von Billitzers Methoden s. bei Wilh. Palmaer: Zeitschr. f. physik. Ch. **59**, 166—180, (1907).

normalelektrode gleich Null. Es hat nicht an Nachprüfungen der Versuche Billiters durch andere Forscher gefehlt. Nachdem diese[3]) aber einige seiner Methoden untersucht und doch fast keines der Resultate Billiters wieder erhalten hatten, schien ihnen die Wiederholung auch der anderen Versuche sehr wenig verlockend. Indessen war damit der Streit nicht entschieden. Ich habe mich deshalb mit dem Wunsche, in der Erkenntnis dieser Dinge vielleicht einen Schritt weiter zu kommen, versucht gefühlt, zwei von den Methoden Billiters (seine dritte und siebente), die noch nicht von anderen nachgeprüft worden waren, einer experimentellen Kritik zu unterziehen, nämlich seine Versuche mit fallenden Silberteilchen in Lösungen zwischen zwei Silberelektroden und den von Salzlösungen abwechselnd überströmten und ruhenden Quecksilberelektroden. Diese Arbeit wurde in Angriff genommen, noch ehe Billiter sich mit der Bitte um Nachprüfung seiner Ergebnisse an das Physik.-chem. Institut der Universität Leipzig wandte, ja noch bevor Palmaers[4]) scharfer Vorstoß gegen ihn bekannt wurde. Da nun die neuen Beobachtungen dieser Vorgänge schließlich zu einem wesentlich anderen Standpunkt zwangen als dem, von dem ausgegangen war, und da diese Vorgänge selbst äußerst verwickelt und in ihren Einzelheiten schwer zu übersehen sind, so möge im folgenden diese Arbeit in etwas anderer Form vorgetragen werden, als ihrem zeitlichen Verlaufe entspricht.

[3]) Goodwin u. Sosman: Physical Review **21**, 129 (1905); Whitney u. Blake: Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904).

[4]) loc cit.

Einleitung.

Im Jahre 1880 fand Dorn[5]) durch den Versuch, was er schon vorausgesehen hatte, daß Glasperlen oder Sandpulver, die in einem Glasrohr zwischen zwei Platinelektroden durch Wasser herabfielen, einen elektrischen Strom in dem Galvanometer hervorriefen, das mit den beiden Elektroden leitend verbunden war. Er betrachtete diese Erscheinung als eine Umkehrung der schon wohlbekannten Bewegung suspendierter Teilchen in einer Flüssigkeit durch einen diese durchfließenden galvanischen Strom (Kataphorese). Diese Bewegung geschah entgegen der Richtung des positiven Stromes bei beiden Erscheinungen. Dorn hebt hervor, „daß man es nicht einfach mit Polarisationsströmen, verursacht durch die Veränderung der Umgebung der Elektroden, zu tun hat", und daß auch Vorgänge an der Röhrenwand (Strömungsströme) nur wenig an der Erzeugung dieser Ströme beteiligt sein können. Er erklärt den Vorgang so: „Die Körperchen sind negativ, die sie unmittelbar umgebende Wasserschicht positiv elektrisch, infolge der Bewegung bleiben + geladene Wasserteilchen zurück, während die negative Elektrizität auf der vorangehenden Seite des Körperchens dem durchlaufenen Wasser positive Elektrizität entzieht und negative frei macht. Die frei gewordenen Elektrizitäten vereinigen sich durch das Wasser und den Galvanometerdraht. Die Arbeit zur Erzeugung dieser Ströme wird also durch die Wirkung der Schwere auf die Körperchen geleistet."

Von wesentlich anderen Erwägungen ausgehend, greift J. Billiter[6]) 1903 auf die Beobachtung Dorns — die

[5]) E. Dorn: Wiedem. Annalen d. Physik u. Chem. **10**, 70—73 (1880).
[6]) J. Billitzer: Drudes Ann. d. Physik **11**, 921—934 u. 937—956 (1903).

Stromerzeugung durch fallende Teilchen in Flüssigkeiten — zurück und stellt Versuche an, deren Ergebnisse geeignet erscheinen, seine Anschauungen über Kontaktelektrisierung zu stützen. Er gibt an, daß dieselbe einfache Anordnung D o r n s zur Bestimmung absoluter Potentiale benutzt werden kann, „wenn man Metallpulver, -draht oder -folie durch eine Flüssigkeit fallen läßt, mit welcher es eine umkehrbare Elektrode bildet". In diesem Sinne läßt er in einer vertikalen Glasröhre, die um eine horizontale Achse drehbar ist, Metallteilchen zwischen Elektroden desselben Metalls, die durch ein Galvanometer verbunden sind, in einer Salzlösung dieses Metalls fallen, und variiert außer anderen Faktoren vor allem die Konzentration der Lösungen. So hat er in erster Linie Versuche mit Silber angestellt. Unstreitig neu ist dabei, daß er die Bewegung der Teilchen in gewissen Fällen der Richtung des positiven Stomes entgegengesetzt, in anderen Fällen aber gleich dieser Richtung findet, ganz in Übereinstimmung mit seinen Voraussetzungen. Diese Tatsache findet sich unter sonst gleichen Bedingungen auf jeden Fall von der Salzlösung abhängig, mit der der Apparat beschickt ist. Nun hat B i l l i t e r jeweils das elektrische Potential der angewandten Metallsalzlösung gegen dieses Metall (bezogen auf eine Normalelektrode) bestimmt. Ordnet er alle angewandten Lösungen eines Metalls nach diesem ihrem Potential in eine Versuchsreihe ein, so erhält er das bemerkenswerte Resultat, daß in allen Lösungen, deren Potentiale gegen das nämliche Metall über einem bestimmten Werte liegen, die Teilchen (Pulver oder Draht) im Sinne des positiven Stromes fallen, während in allen Lösungen unter diesem Werte die Fallrichtung derselben Teilchen der des positiven Stromes entgegengesetzt ist. Bei diesem (angenähert) bestimmten Potentialwerte einer Lösung gegen das Metall tritt also gar keine Stromerzeugung durch die fallenden Teilchen auf. Noch überraschender ist aber, daß er diesen Umkehrpunkt in der Stromrichtung in allen Versuchsreihen an derselben Stelle der Potentialreihe eines Metalls gegen verschiedene Lösungen seiner Salze gelegen findet, welches das Metall auch immer

sein mag. Da er obendrein noch auf ganz anderem Wege zu diesem selben Umkehrpunkte gelangt ist, so scheint er wohl ein Recht zu haben, diesen Umkehrpunkt (+ 0,125 Volt bezogen auf die Kalomel-Dezinormalelektrode) als den absoluten Nullpunkt des Potentials eines Metalls in seiner Lösung anzusehen. Von diesem Standpunkte aus gibt er für die durch fallende Metallteilchen in einer Salzlösung erzeugten Ströme etwa diese Erklärung auf Grund der Nernstschen Anschauung: Ein Metallteilchen ist von einer elektrischen Doppelschicht umgeben. Diese wird durch Ionen gebildet, ist aber „dissoziiert", d. h. die beiden Belegungen der Doppelschicht tragen nicht — wie Helmholtz[7]) annimmt — in außerordentlich geringer Entfernung voneinander entgegengesetzt gleiche Ladungen, sondern sie neutralisieren sich unmittelbar an der Berührungsfläche elektrisch nicht ganz, so daß der Rest der Ladung in der umgebenden Flüssigkeit verteilt ist. Zum Beispiel entsendet das Metall „kraft seiner Lösungstension positive Ionen in die Flüssigkeit und erhält dadurch selbst negative Ladung, während die entsandten Ionen sich in bestimmter Art verteilen werden, bis die elektrostatische Gegenwirkung weiterer Ionenaussendung das Gleichgewicht hält. Solange das System in Ruhe bleibt, kann nach außen keine elektrische Wirkung ausgeübt werden. Bewegen wir aber das Metall, so werden zwar die unmittelbar angrenzenden Flüssigkeitsschichten der Bewegung folgen, die zum Teil weiter entsandten Ionen (ihre Zahl sei γ) werden aber wegen ihrer viel geringeren Beweglichkeit in der Lösung verharren. Das Metall gelangt aber in neue Flüssigkeitsschichten, deren Ionenkonzentration gegen die erste um γ differiert; um wieder Gleichgewicht herzustellen, müssen daher wieder Ionen entsandt werden, und dieser Vorgang wiederholt sich auf jedem Wegdifferential, bis die untere Elektrode oder bis ein Grenzzustand erreicht ist..... Werden Ionen nicht ausgesandt, sondern aus der Lösung aufgenommen, so gelten mutatis mutandis

[7]) H. v. Helmholtz: Pogg. Ann. **165**, 228 (1853); Wied Ann. **7**, 337 (1877).

die gleichen Betrachtungen..... Der Effekt ... ist also der, daß eine Konzentrationsverschiebung bewirkt wird, die sich durch den äußeren Schließungskreis und durch den Elektrolyten ausgleicht und dabei einen Strom erzeugt, welcher im Prinzip dem einer Konzentrationskette gleichkommt". Zum Beispiel werden „im oberen Teile der Röhre negative Ionen zurückgelassen, positive unten angesammelt, und es findet ein Ausgleich statt, indem aus der oberen Elektrode Silberionen in die Lösung entsandt, ebensoviele von der unteren Elektrode aufgenommen werden, während sich die Unterschiede durch den Elektrolyten ausgleichen. Ist das Silber positiv gegen die Lösung, so wird also die obere Elektrode einen negativen, die untere einen positiven Pol darstellen, und umgekehrt, wenn das Silber negativ ist (also Silberionen in die Lösung sendet). Die Richtung des Stromes läßt uns somit einen Rückschluß auf den Sinn der Potentialdifferenz ziehen".

Man kann dieser Deutung der Erscheinungen eine gewisse Anschaulichkeit sicher nicht absprechen. Sie führt — was Billiter ja eben will — zu der Annahme, daß dann, wenn beim Falle der Metallteilchen das System stromlos bleibt, diese weder Ionen in die Lösung schicken, noch solche aus ihr aufnehmen würden, gegen die Lösung also keinen Potentialunterschied aufweisen können. Die elektrische Doppelschicht verschwindet dann.

Es ist wohl ersichtlich, daß die beiden Erklärungen von Dorn und von Billiter in einem Gegensatz zueinander stehen. Beide setzen zwar voraus, daß die fallenden Teilchen von vornherein gegen die Flüssigkeit geladen sind, und in beiden ist der Endzustand nach dem Fallen eine Elektrizitätsverteilung; aber über die Art, wie diese zustande kommt, gehen meines Erachtens beide wesentlich auseinander. Dorns Anschauung ist allgemeiner gehalten; sie sagt nichts darüber aus, auf welche Ursachen die anfängliche Ladung der Teilchen zurückzuführen ist. Hier kommen wir auf den Grund, warum sich beide Deutungen wenigstens zunächst nicht zu widersprechen scheinen. Billiter gibt mehr

Einzelheiten, nimmt beim Endzustand nach dem Fallen eine Konzentrationsverschiebung an und erklärt die ursprüngliche Ladung aus der Potentialdifferenz der Teilchen in der Lösung oder genauer aus der Beziehung zwischen Lösungsdruck und Ionendruck im System. Damit beschränkt er sich ausschließlich auf elektromotorisch wirksame Teilchen oder eigentlich noch enger auf Metalle. Freilich hat er nicht nur Silber, Quecksilber, Kupfer, passiviertes Eisen (!) in den Bereich seiner Untersuchung gezogen, sondern auch Platin, Gold, Palladium, bei denen er eine Sauerstoff-Wasserstoff-Beladung annimmt. Er hat seine Vorstellungen am Falle des Silbers entwickelt. Wie er sich die nämlichen Erscheinungen bei den edelsten Metallen im einzelnen denkt, hat er nicht besonders angegeben. Offenbar reicht seine Darstellung für die Übertragung auf die Sauerstoff-Wasserstoff-Beladung der Platinteilchen noch aus. Wer aber auch Billiters Hypothese der Stromerzeugung durch fallende Metallteilchen in Salzlösungen für richtig annehmen will, wird doch vor die Frage gestellt, nach welchen Ursachen sich die Vorgänge bei „indifferenten" Stoffen regeln, also etwa bei den Glasperlen oder dem Seesande Dorns. Billiter hat zwar an einer anderen Stelle[8]) auch Versuche mit solchen „indifferenten" Stoffen angestellt, da er, durch die Befunde Knoblauchs[9]) angeregt, die Möglichkeit eines Einflusses von Säuren und Basen auf den Stromsinn nicht außer Betracht lassen wollte. Er hat merkliche Einflüsse dieser Art nicht beobachtet. Allerdings hat er hier fast nur mit parasitären Elektroden gearbeitet, denen er Mittelleitereffekte zuschreibt, und meistens so kleine Ausschläge erhalten, daß er oft selbst über den angezeigten Stromsinn unsicher bleibt. Eine Erklärung für die dabei erhaltenen Ergebnisse weiß er eigentlich nur da zu finden, wo er, wie beim Falle des Schwefels in Natriumsulfid-, oder in Rhodankaliumlösungen, eine Verschiedenheit der Schwefelionenkonzentrationen hat, und auch

[8]) J. Billitzer: Sitz.-Ber. d. Wien. Akad., Math.-naturw. Kl. **113, II** 861, (1904)

[9]) O. Knoblauch: Zeitschr. f. phys. Ch. **39,** 225, (1902).

dabei wieder einen Zeichenwechsel bei seinem Nullpunkt gefunden haben will. Ich kann diesen seinen Versuchen aus seinen eigenen Zahlenangaben nur einen sehr widerspruchsvollen Sinn beilegen. Über den Fall von indifferenten Stoffen weiß also die Erklärung Billiters für das Silber ganz und gar nichts auszusagen, da sie ausdrücklich auf die Annahme des Nernstschen Potentialsprunges gegründet ist. Wir werden vorerst genötigt sein, entweder hierin eine Lücke, ja sogar einen Widerspruch in der Deutung Billiters zu erkennen, oder aber die Stromerzeugung durch fallenden Sand usw. zwischen Platinelektroden für einen ganz anderen, nicht damit wesensverwandten Vorgang zu halten. Diese zweite Vermutung dürfte allerdings mehr als unwahrscheinlich sein; geht doch auch Billiter selbst von dem Dornschen Phänomen aus.

Welche Unterschiede in den Ursachen liegen also für die ursprüngliche Beladung der Teilchen bei Dorn und bei Billiter vor? Liegen überhaupt Unterschiede vor?

Haben wir es bei den Versuchen Billiters, wie gesagt, nur mit Metallen bezw. mit elektromotorisch wirksamen Teilchen zu tun, und kommen dabei die Gesetze der Berührungselektrisierung im Sinne der Nernstschen Theorie — vielleicht auch hier, wie Billiter annimmt — in Betracht, so müssen wir uns fragen, was für Gesetze der Berührungselektrisierung für die (negative) Beladung des Seesandes und der Glasperlen und vielleicht anderer nichtmetallischer Stoffe ausschlaggebend sind, und ob solche Gesetze in der Tat von Einfluß auf die Stromerzeugung beim Fallen irgendwelcher Teilchen sind.

Nun hat Freundlich[10]) schon darauf hingewiesen, daß es von vornherein mehr als unwahrscheinlich ist, daß bei einem so gelinden Eingriff, wie es das Fallen eines festen Teilchens durch eine Lösung ist, irgend ein Austausch zwischen Metall und Metallion stattfinden soll. Überlegen wir einmal, von welcher Beschaffenheit die Doppelschicht ist, die dabei angegriffen werden würde. Nach der auf Grund der Erkenntnis

[10]) Freundlich u. Mäkelt: Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 165 (1909).

von Nernst üblich gewordenen Auffassung liegt die eine Belegung der Doppelschicht im Metalle selbst an dessen Oberfläche. In gewisser äußerst geringer Entfernung davon, aber in der Flüssigkeit, liegt der andere Belag, der von den Ionen des Metalls gebildet wird und je nach der Konzentration in der Lösung (richtiger: nahe bei der Oberfläche des Metalls) reicher oder ärmer an Ionen ist. Die Potentialdifferenz zwischen der metallischen Belegung und der durch die Metallionen verwirklichten macht eben den Nernstschen Potentialsprung aus. Bei der verhältnismäßig außerordentlichen Größe der hier vorkommenden Spannungen werden wohl die Metallionen der Doppelschicht so nahe wie nur irgend möglich an das Metall herantreten und dank der hohen elektrostatischen Anziehung so hartnäckig wie möglich daran festhaften. Es ist nicht leicht verständlich, daß unter diesen Umständen eine Abspaltung von Ionen aus der Doppelschicht in die Lösung hinein (eine „Dissoziation" der Doppelschicht) beim Fallen der Teilchen eintreten soll.

Mit einer ganz anderen Art von Doppelschicht haben wir es aber doch offenbar in all den anderen Fällen zu tun, wo dieser Ausdruck seit Helmholtz[11]) angewandt wird. In erster Linie für die Erklärung der von Quincke[12]) untersuchten Strömungsströme gebraucht, ist der Begriff der Doppelschicht für die Erscheinungen der Elektroendosmose, der Kataphorese und mancher anderer, wo in der Regel Metalle nicht zugegen sind, mit gleichem Erfolge benutzt worden. Bei „indifferenten" Stoffen, also etwa bei einer Glaskapillare, werden beide Seiten der Doppelschicht zwar an der Oberfläche des festen Körpers, aber in der Flüssigkeit liegen. Die eine von beiden Seiten, die hier dem festen Körper zugewandt ist, wird diesem nach der Helmholtzschen Anschauung fest anliegen. Man kann sich vorstellen, daß sie aus Ionen gebildet ist, die an der Wand adsorbiert sind. Die andere, der Lösung zugekehrte Seite ist dann aus Ionen von der entgegengesetzten Ladung entstanden. Dieser Belag

[11]) loc. cit.

[12]) G. Quincke: Pogg. Ann. **107**, 1, (1859); **110**, 38 (1860).

könnte schon eher, wie die berechtigten Einwände Billiters[13]) gegen einzelne Teile der Helmholtzschen Darstellung zu denken erlauben, „dissoziiert" sein, muß es aber nicht. Hier haben wir es auch mit ganz anderen Potentialdifferenzen zwischen beiden Belegungen zu tun von wesentlich geringerer Größenordnung als beim Nernstschen Potentialsprung; das lassen alle Ergebnisse aus den Strömungsströmen usw. erkennen. Wirkt hier eine tangentielle Kraft auf die Doppelschicht ein, so kann sich demnach die eine Schicht sehr wohl gegen die andere verschieben. Auf die Helmholtzsche Erörterung einer solchen Schichtenverschiebung oder allgemein einer Bewegungserscheinung mit Bezug auf die Doppelschicht gründet sich ja auch allein Billiters Einwurf. Für die ruhende Doppelschicht des Nernstschen Potentialsprungs kommt er ganz und gar nicht in Betracht. Jene Doppelschicht möge schlechtweg Adsorptionsdoppelschicht heißen, diese dagegen die Metalldoppelschicht oder besser die Nernstsche Doppelschicht, da sie ja auch für Nichtmetalle gilt (Gaselektroden). Die Nernstsche Doppelschicht kommt, wie bekannt, immer dort vor, wo ein elektromotorisch wirksamer Stoff (Metall, Gas usw.) an die Lösung seiner Ionen grenzt. Um die Adsorptionsdoppelschicht handelt es sich aber in all den Fällen, wo eine (positive oder negative) Adsorption zuwege kommt, d. h. wahrscheinlich überall da, wo Oberflächen auftreten, wo zwei Phasen aneinander grenzen, im besonderen ein fester Stoff und eine elektrolytische Lösung[14]). Mit diesem Falle haben wir es hier zu tun.

Wir kennen keinen Beweis gegen die Annahme, aber etliche dafür, daß solche Adsorptionen auch bei Metallen in Erscheinung treten[15]). Nichts hindert uns, aber alles weist uns darauf hin, Adsorptionsdoppelschichten auch für alle Metalle anzunehmen. Tun wir das, so würden sich die Fallversuche von Dorn und von Billiter auf dieselbe

[13]) J. Billitzer: Drud. Ann. **11**, 930—933 (1903).

[14]) Herbert Freundlich: Kapillarchemie, Leipzig 1909.

[15]) Z. B. Knoblauch, loc. cit.; auch Fällung von Metallkolloiden.

Weise erklären. Bei den Metallen ist dann einfach die Adsorptionsdoppelschicht über der Metalldoppelschicht gelegen, wie es die Zeichnung bildlich darstellt (Fig. 1). Beim Falle der Teilchen würde sich an der Metalldoppelschicht nichts

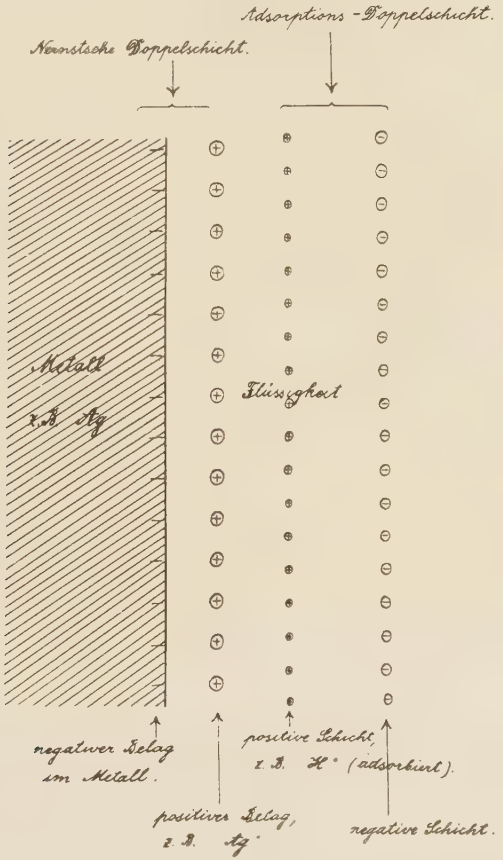

Fig. 1.

ändern. Nur die Adsorptionsdoppelschicht wird in irgend einer Weise angegriffen und verändert. Die Frage ist nur, wie das geschieht, und welche Beschaffenheit diese Doppelschicht von vornherein hat. Die Metalle dürften sich dann jedenfalls von anderen „indifferenten" Stoffen grundsätzlich

bei diesen Vorgängen nicht unterscheiden. Wir haben es nur mit reibungselektrischen Vorgängen zu tun.

Ob diese Voraussetzungen richtig sind, oder ob doch Billiter mit seinen Ergebnissen und ihrer Deutung im Rechte ist, mögen die späteren Versuche zeigen. Jedenfalls hat Billiter stets nur die Nernstsche Doppelschicht im Auge, welches auch immer die Vorgänge sein mögen, auf die er sich bezieht.

Dazu kommt noch ein Umstand. Es bleibt nämlich vorläufig die Frage offen, inwieweit die Stromerzeugung durch fallende Teilchen dem Fallen in der Flüssigkeit selbst zuzuschreiben ist, oder ob vielleicht, sei es zum Teil, sei es ausschließlich, die Verschiebung einer Flüssigkeitsschicht auf der Elektrode den elektrischen Effekt bedingt. Billiter selbst hat Versuche angestellt, die diesen Zweifel eigentlich schon entscheiden, indem er einmal den Fallkörper auf die scheibenförmige Elektrode, ein andermal durch eine ringförmige hindurch fallen läßt und diesmal wesentlich kleinere Wirkungen wahrnimmt. Er hat diesen Unterschied aber einer ganz anderen Ursache zugeschrieben. Die Untersuchung wird sich also auch auf diese Frage erstrecken müssen, deren Beantwortung wir im Laufe der Arbeit erhalten werden.

Zunächst soll erörtert werden, wie sich die Adsorptionsdoppelschicht in einem gegebenen Falle aufbaut, und wovon das Zeichen des Adsorptionspotentialsprungs abhängt.

Bis vor wenigen Jahren war über die Berührungselektrisierung der Stoffe, die keine Ionen bilden, in Flüssigkeiten nichts bekannt. Wir verdanken es Perrin, uns darüber Rechenschaft in hervorragenden Untersuchungen gegeben zu haben. In einer Arbeit von weittragender Bedeutung, die er 1904 veröffentlicht hat[16]), stellt er seine Befunde zusammen. Durch elektroendosmotische Versuche mit Diaphragmen der verschiedenartigsten Stoffe, wie Carborundum, Naphthalin, violettes Chromchlorid, Schwefel, Glaswolle, Zellulose, Ton-

[16]) Jean Perrin: Mécanisme de l'Electrisation de Contact, Journ. de Chimie Physique, **2**, 601—651 (1904). Ein ausführliches Referat dieser Arbeit in der Zeitschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide **4**, 139—143 (1909) u. in: Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909.

erde, Kohle und viele andere, findet er, daß vor allem Säuren und Basen ausschlaggebend für die Beladung sind. Das Diaphragma — die Wand — wird allgemein durch Säuren positiv, durch Basen negativ aufgeladen, die Flüssigkeit entgegengesetzt. Die Wasserstoff- oder Hydroxylionen in den Säuren oder Basen haften an den festen Körpern und bewirken ihre Ladung. Die Konzentrationen sind natürlich von Bedeutung. Je mehr Wasserstoff- oder Hydroxylionen zugegen sind, um so größer ist die ausgebildete Potentialdifferenz. (Eine methodische Untersuchung dürfte wohl zeigen, daß der Anstieg der Potentialdifferenz mit der Konzentration einen logarithmischen Verlauf nimmt, bis praktisch ein Grenzwert erreicht ist.) Das Potential irgend einer Wand, welche Größe es auch vorher haben mag, wird größer, wenn die Lösung reicher an Wasserstoffionen wird; das Potential nimmt ab, wenn sie reicher an Hydroxylionen wird. Die mehrwertigen Ionen ordnen sich gesetzmäßig diesen Erscheinungen der Elektrisierung in dem Sinne ein, dass in einer Flüssigkeit, die einer Wand eine Elektrisierung von bestimmtem Zeichen erteilt, der Zusatz eines mehrwertigen Ions von entgegengesetztem Zeichen zu dieser Flüssigkeit die Elektrisierung der Wand sehr verringert, manchmal das Zeichen sogar umkehrt. Zum Beispiel lädt $Ba^{\cdot\cdot}$ die Wand in alkalischer Lösung positiv. Weiter ist der Einfluß der zweiwertigen Ionen allgemein viel geringer als der Einfluß der dreiwertigen, und stärker wieder als diese wirken die vierwertigen Ionen. Aber auch die einwertigen Ionen von entgegengesetztem Zeichen verhalten sich auf dieselbe Weise, nur ist hier eine größere Konzentration erforderlich, denn sie erreichen eine Wirkung, die die zweiwertigen Ionen schon in fünfmal geringerer Konzentration ausüben. Oftmals genügen äußerst geringe Mengen bestimmter Ionen, um eine Änderung in der Beladung herbeizuführen. Die stoffliche Natur der Wand ist immer von gewissem Einfluß auf ihre Elektrisierung. Praktisch unlösliche Stoffe, denen wir schlechtweg einen basischen Charakter zuschreiben, werden am stärksten durch Säuren aufgeladen; allgemein werden nach

unserer Anschauung hier die Kationen adsorbiert. Solche Stoffe, die wir gefühlsmäßig sauer nennen würden, erfahren durch Basen wesentlich stärkere Elektrisierung als durch Säuren; hier wirken allgemein Anionen am stärksten. Das mag an folgendem Beispiel anschaulich werden, wo das Vorzeichen die Ladung des Diaphragmas bedeutet, und die Zahlen den endosmotischen Ertrag in willkürlichen Einheiten darstellen, der ja ein Maß für die Elektrisierung ist:

Al_2O_3	1/500 n HNO_3 + 110	1/500 n NaOH — 55
AgCl	1/500 n HCl + 30	1/500 n KOH — 50
Schwefel	1/50 n HCl + 22	1/50 n KOH — 92
Zellulose	1/500 n HCl — 20	1/500 n KOH — 70

Wie ersichtlich, kann der feste Stoff (Zellulose) sogar eine Abweichung von den Regeln der Berührungselektrisierung ergeben. Auch eine geringe Löslichkeit der Wand führt gegebenenfalls dazu. So wird Glaswolle in angesäuertem Wasser, die anfänglich positiv geladen ist, alsbald negativ; drückt man darnach das Wasser aus, so zeigt es basische Reaktion. Werden alle Ergebnisse zusammengestellt, so ist ganz allgemein bei den Stoffen die größere Neigung zu negativer Beladung der Wand erkennbar. Insbesondere lädt sie sich gegen destilliertes Wasser negativ elektrisch. Das sind alles Erscheinungen, wie wir sie bei Adsorptionsuntersuchungen wiederfinden[17]). In der Regel ist die Adsorption von Wasserstoff- und Hydroxylionen am meisten hervortretend. Bei anderen Ionen zeigt sich ein überwiegender Einfluß der Wertigkeit. Wir können sagen, daß wir es in den elektroendosmotischen Versuchen Perrins wirklich mit dem Ausdruck einer Adsorptionsdoppelschicht und eines Adsorptionspotentialsprungs zu tun haben. Ist unsere Voraussetzung für die Fallversuche richtig, so müßten wir jedenfalls die Ergebnisse von Perrin auch dabei im gleichen Sinne wiederfinden.

Nun läßt sich einsehen, warum Dorn bei seinen Versuchen mit Glasperlen und Seesand eine negative Ladung

[17]) s. H. Freundlich: Kapillarchemie, Leipzig 1909.

der Teilchen findet. Daß er beim Seesand größere galvanometrische Effekte erhielt, wird leicht der größeren Oberflächenwirkung zuzuschreiben sein.

Gewiß drängt sich die Frage auf, ob die durch elektroendosmotische Versuche erhaltenen Befunde ohne weiteres auf die Erklärung anderer Erscheinungen, wie die Stromerzeugung durch fallende Teilchen, nutzbar angewandt werden können. Das dürfte indes schwer zu bezweifeln sein, wenn wir von unserer Anschauung über die Adsorptionsdoppelschicht ausgehen. Perrin nimmt, wie man sieht, die Regeln, die er bei der Elektroendosmose entdeckt hat, für die Berührungselektrisierung nichtmetallischer fester Körper in wässerigen Lösungen generaliter an. Den engen Zusammenhang mit den Strömungsströmen einerseits und der Kataphorese andererseits erwähnt er ausdrücklich. Ja, für die Überführung suspendierter und sogar kolloider Teilchen zu den Elektroden unter Einfluß des Stroms findet er diese Regeln bestätigt und leitet eine Theorie der kolloiden Lösungen ab[18]). Die Stromerzeugung durch fallende Teilchen in Flüssigkeiten erwähnt er nicht. Dorn, wie gesagt, versteht diese Erscheinung durchaus als eine Umkehrung der Kataphorese. Leicht ist eine Anzahl von Beweisen für die innige Verwandtschaft dieser Vorgänge beizubringen, wovon später noch die Rede sein soll. Freundlich[19]) hat sie unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammengefaßt und in dieses Schema eingeordnet:

	Strom wird	
	durch das System geschickt	in dem System erzeugt
Flüssigkeit bewegt sich gegen eine feste Wand	Elektroendosmose	Strömungsströme
Feste Teilchen bewegen sich in einer Flüssigkeit	Kataphorese	Ströme durch bewegte (fallende) Teilchen

[18]) Jean Perrin, Journ. de Ch. Ph. **3**, 50—110, (1905).

[19]) Freundlich u. Mäkelt: Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 163 (1909); H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909. S. 223 ff.

Ist sonach die Beziehung zu Dorns Ergebnissen einleuchtend, so fragt es sich, ob und wie die erwähnten Tatsachen mit den merkwürdigen Befunden Billiters in Einklang zu bringen sind, der ja Metalle anwendet, die Perrin ausdrücklich ausschließt, indem dieser Forscher selbst betont, daß man seit Nernst in den Fällen, wo ein Metall in die Lösung eines seiner Salze taucht, über den Vorgang der Berührungselektrisierung Bescheid weiß.

Wer die einzelnen Versuchsreihen Billiters etwas näher daraufhin ansieht, findet nun zu seiner Überraschung, daß oftmals gerade an der Stelle, wo er den Zeichenwechsel wahrnimmt, auch die Reaktion der Lösung sich ändert. Zwar wird dieser Umstand in den Versuchen mit Platin, das bei Billiter elektromotorisch als Sauerstoff-Wasserstoff-Elektrode anzusprechen ist, ganz natürlich erscheinen, auffallend dagegen ist er in den Versuchen mit Silber. So findet sich folgende Beschreibung[20]):

„Silber zwischen Silberelektroden in einer Silbernitratlösung:

Meßelektrode gegen die 0,1 Kalomelelektrode	Silber lädt sich gegen die Lösung
+ 0,46	+
+ 0,40	+
+ 0,32	+
+ 0,20	+
+ 0,18	+
+ 0,10	—
+ 0,04	—
+ 0,00	—
— 0,05	—
— 0,08	—

Bei den letzten fünf Versuchen dieser Meßreihe war der Lösung $KCl + NH_3$ zur Entfernung der Silberionen zugesetzt worden. In anderen Fällen wurden Brom- oder Jodkalium und Ammoniak, endlich überschüssiges Cyankalium zugesetzt."

[20]) Drud. Ann. **11**, 923 (1903).

Ganz ähnliche Hinweise liefern die übrigen Tabellen.

Man kann angesichts dieses Versuchsbildes allein schon entsprechend unserer früheren Voraussetzung auf die Vermutung kommen, daß es sich hierbei um ganz den gleichen Ausdruck der Berührungselektrisierung handelt, wie er in den Regeln von Perrin ausgesprochen ist, obwohl wir es bei den fallenden Teilchen mit einem Metalle zu tun haben. Allerdings sagt die angeführte Meßreihe nichts darüber aus, ob die Lösungen der ersten fünf Versuche etwa sauren Charakter hatten, woraus sich die positive Beladung ergeben würde. Das müßte indes nicht notwendig sein. Bei den verhältnismäßig höheren Konzentrationen an Silberionen könnten diese im Sinne Perrins denselben Einfluß haben wie etwa die Wasserstoffionen.

Nun, die experimentelle Untersuchung wird über dieses Verhalten Aufschluß geben können. Insbesondere würde zu versuchen sein, ob der Zeichenwechsel in der Beladung des Silbers nicht auch an einer anderen Stelle der Potentialreihe zu erreichen ist, wenn es gelingt, dort einen Reaktionswechsel eintreten zu lassen.

Ich habe deshalb versucht, im Anschluß an Billiters Untersuchungen an fallenden Teilchen und besonders an die oben angeführte Meßreihe seine Ergebnisse wiederzuerhalten bezw. seine Experimente zu variieren.

Das Verfahren.

In erster Linie kam es darauf an, die Versuchsanordnung Billiters[21]) möglichst getreu nachzuahmen, um jedem Einwurf einer Verfälschung vorzubeugen. Das ist nun leichter gewollt als vollzogen, denn leider sind seine Angaben in jeder Beziehung höchst spärlich. Andere haben das schon beklagt. Ich war darum genötigt, sowohl Apparat wie Lösungen, die er zwar stets durch ihr Potential, aber fast nie nach ihrer Zusammensetzung definiert, größtenteils auf Mutmaßungen hin zu rekonstruieren.

Der anfangs verwendete einfache Apparat bestand in einem 17 cm langen gewöhnlichen zylindrischen Glasrohr von genau 37 mm lichter Weite, das außen in der Mitte von einem Korkring fest umschlossen wurde, durch den eine horizontale gläserne Achse senkrecht zur Seele des Rohres geführt war. Dieses konnte also beliebig aus der vertikalen in die wagrechte Stellung und weiter gedreht werden, wenn die Achse in eisernen Ringen beweglich lag. Paraffinierte dicke Korke verschlossen die Enden des Rohres. Auf der ins Innere des Rohres gerichteten Korkfläche lagen die scheibenförmigen silbernen Elektroden (von Heraeus bezogen) von 1 mm Dicke und 35 mm Durchmesser, so daß ihr Rand die Glaswand fast berührte. Im Mittelpunkte trugen sie einen einseitig angeschmolzenen 5 cm langen, 1 mm dicken Silberdraht, der durch den Kork gesteckt war und sich an dessen Außenseite mit Hilfe einer Klemmschraube mit dem Zuleitungsdraht zum Galvanometer verband. Den einen der beiden Verschlußkorke durchbohrte außerdem bis nahe an

[21]) Drud. Ann. **11**, 922 ff. u. 938 ff. (1903).

die Elektrodenscheibe eine Glasröhre, durch die nötigenfalls Luftblasen aus der Flüssigkeit im Rohre nach außen treten konnten, wo ein über die Röhre gezogener Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn die Lösung abschloß.

Mit diesem Apparat habe ich etliche Versuchsreihen ausgeführt, doch ließen einige Unzuträglichkeiten den Wunsch nach einer Verbesserung rege werden. Unbequem war das luftdichte Verschließen des mit Flüssigkeit angefüllten Rohres; die Durchbohrung der Korke ließ Luft ein- und Lösung austreten und konnte nicht verkittet werden, da die Elektroden beweglich bleiben mußten; vor allem aber sammelte sich das Silberpulver leicht zwischen Kork und Elektrode an und rieb sie dann auf dieser Seite, was zu Störungen Anlaß gab usw.

Die verbesserte Apparatur ist aus dem Längsschnitt Fig. 2 ersichtlich. Das Glasrohr hat in der Mitte seiner Länge eine Ausbauchung erhalten, die es ermöglichte, die fallenden Teilchen (Spiralen) beim Umdrehen in die wagrechte Lage aufzufangen, ohne daß sie zur zweiten Elektrode weitergleiten konnten. An dieser Ausbauchung ist eine kurze Glasröhre senkrecht zum weiten Rohre angeschmolzen und mit eingeschliffenem Glasstopfen versehen. Durch diesen Ansatz kann nun die Flüssigkeit bequem ein- oder ausgegossen werden; auch können an dieser Stelle unschwer Gasblasen herausgelassen oder während des Versuchs beim Umdrehen angesammelt werden, so daß sie dann ihre Störung nicht mehr geltend machen. Die Enden des Glasrohres werden nicht mehr durch Korke abgeschlossen, sondern sie sind glatt und eben abgeschliffen, und auf diesen Schliffstellen liegen die kräftiger gewählten Silberscheiben (2 mm dick, 40 mm Durchmesser) mit silbernem Ansatzstift (3,2 cm lang, 2 mm dick) auf. Damit sie festliegen, werden sie durch einen Federzug angedrückt, den das das Glasrohr umschließende Messinggerüst liefert, das auch die Drehungsachse senkrecht zur Zeichenebene trägt. Sie sind natürlich gegen das Gerüst isoliert durch eine Glimmerscheibe, eine 5 mm dicke Scheibe von Vulkanfiber und den Hartgummibalken, an den die Zugfedern gespannt sind. Durch alle drei Isolatoren geht der

Ansatzstift. Zur Erzielung eines luft- und wasserdichten Abschlusses des Rohrinnern an den Elektroden wurden deren Ränder und die anliegenden Glasteile außen mit Klebwachs

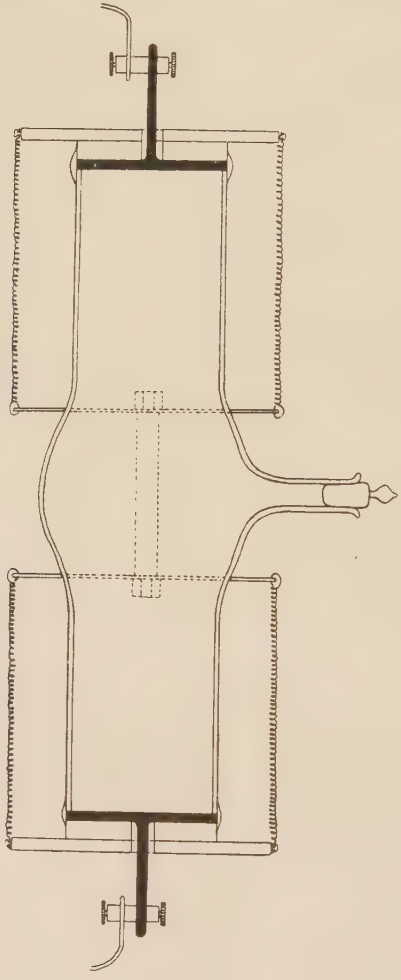

Fig. 2.

gleichmäßig überzogen. So vorbereitet, faßt die Röhre ziemlich genau 200 ccm Flüssigkeit.

Mit dieser Anordnung, die die Übelstände der früheren wirksam ausschließt, wurden natürlich zunächst dieselben

Versuchsreihen wiederholt. Da es sich zeigte, daß die Ergebnisse sich gegen vorher in keiner Weise geändert hatten, konnte bei allen weiteren Versuchen dieser Apparat in Anwendung bleiben. Mußte er auseinander genommen werden, so wurde das Glasrohr wie von Anfang an bekannten Reinigungsverfahren unterworfen und ausgedämpft, das Silber mehrmals abwechselnd mit reinem Alkohol und mit Wasser, zuletzt mit diesem, gründlich gewaschen. Blieb er zusammengesetzt, so wurde er vor jeder neuen Lösung vielmals mit destilliertem Wasser ausgespült, außer zuweilen in solchen Fällen, wo das Weiterschreiten von einer Lösung zu einer gleichen von anderer Konzentration ein solches Ausspülen nicht erforderlich oder sogar bedenklich erscheinen ließ.

An die silbernen Ansatzstifte der Elektroden schlossen sich Leitungsschnuren, die ein rasches Umdrehen des Rohres ohne jede Hemmung gestatteten, so daß von einem Zug auf die Elektroden oder einer Verschiebung derselben, die zu einer falschen Beobachtung geführt hätten, nicht die Rede sein konnte. Die Schnuren setzten sich in Leitungsdrähte fort, die zu den Klemmen des Galvanometers führten.

Das Galvanometer war ein Spiegelgalvanometer mit beweglicher Spule von der d'Arsonvalschen Gattung. Sein Widerstand wurde nach zwei brauchbaren Methoden zu $257{,}5 \pm 0{,}2$ Ohm, sein Reduktionsfaktor zu 1×10^{-8} bestimmt[22]). Bei der üblichen Ablesung mit Fernrohr und Skala, die 2 m vom Spiegel entfernt war, zeigte 1 mm Skalenausschlag also einen Strom von 1×10^{-8} Amp. oder eine Klemmenspannung von $2{,}6 \times 10^{-6}$ Volt an, stets unter Anwendung eines silbernen Dämpfungsrähmchens.

Wird durch dieses Instrument ein Strom von bestimmter Stärke gesandt, so findet, wie aus der Kurve Fig. 3a zu ersehen ist, anfangs ein sehr rascher Anstieg des Stromes statt, der schnell konstant wird und bleibt. Von weiteren Schwingungen war nichts zu bemerken. Nur hin und wieder überschritt der erste Ausschlag ein klein wenig die konstante Lage, die

[22]) Nicht 10^{-7}, wie Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 162 (1909) versehentlich als Empfindlichkeit angegeben ist.

er in kürzester Zeit annahm (Fig. 3b). Beim Kommutieren des Stromes kehrt sich alles um (Fig. 3c). Dabei ist leicht festzustellen, welcher Richtung des im Fernrohr beobachteten Ausschlags die Richtung des positiven Stromes entspricht.

Anders liegen die Dinge, wenn das Fallrohr in Anwendung kommt. Es sei mit einer beliebigen Lösung gefüllt und enthalte irgend einen fallenden Körper (Pulver oder Spiralen usw.). Dieser liege auf der unteren Elektrodenscheibe, wenn die Fallröhre senkrecht steht. Durch eine kurbelnde Hand-

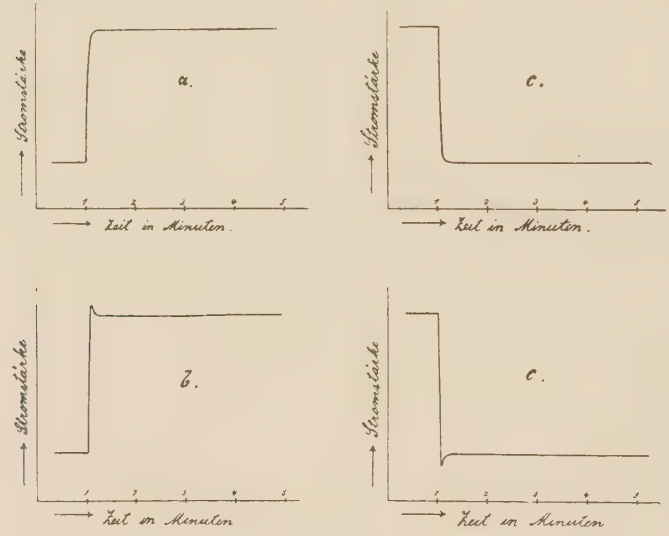

Fig. 3

bewegung an der verlängerten Drehachse werde nun die Röhre um 180° rasch gedreht. Dadurch bewegen sich die Fallkörper in der Flüssigkeit mit bestimmter Geschwindigkeit nach der anderen Elektrode, die nun die untere geworden ist; sie mag einfach die befallene Elektrode heißen. Gleichzeitig beobachtet man durch das Fernrohr, daß ein Ausschlag im Galvanometer erfolgt, der in dem Augenblicke einsetzt, wo das erste Teilchen die Elektrode eben erreicht hat. Der Verlauf der Stromzeitkurve ist aber nun ein anderer als bei den wohldefinierten Strömen, und ist von allen möglichen

Umständen abhängig, insbesondere von der Flüssigkeit, von dem Fallkörper, von der Dauer des Versuchs u. a. Allerdings kommen auch hier — und gar nicht selten — Kurvengebilde von der schon erwähnten Art vor, doch sind die Anstiege dann meist wesentlich flacher, oft geradezu logarithmisch (Fig. 4a). Läßt man nach einer Umdrehung alles in Ruhe, so tritt nach einiger Zeit, die sich nach Minuten berechnet — in seltenen Fällen schon in der ersten Minute —, eine langsame Rückbewegung des Spiegels zur ursprünglichen Lage

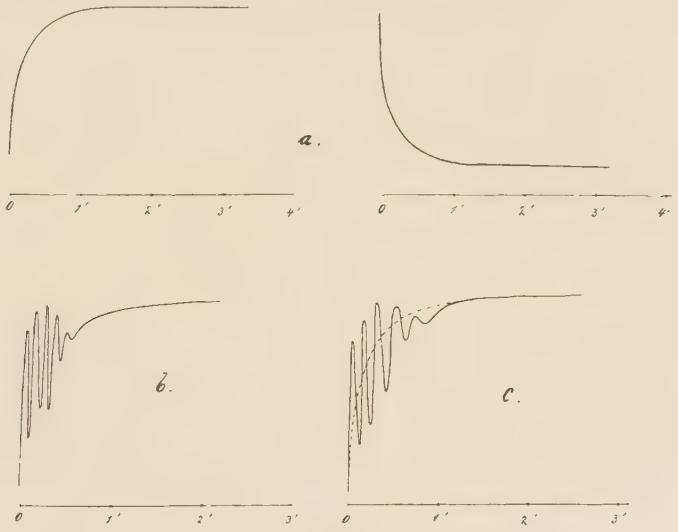

Fig 4.

ein, die Kurve fällt allmählich auf ihren Anfangswert. Zu allermeist aber bleibt der angezeigte Strom erhebliche Zeit — stunden-, ja tagelang — konstant. Dreht man die Röhre wieder zurück, so kehrt sich der Ausschlag natürlich um (Fig. 4a).

So glatt ist der Kurvenverlauf freilich nicht immer. In einer großen Zahl von Fällen gerät der Spiegel in lebhafte Schwingungen (Fig. 4b), denen oft das beobachtende Auge messend kaum zu folgen vermag, geschweige denn die nachschreibende Hand. Doch lassen die Schwingungen meist

rasch an Heftigkeit nach, und nach einer Viertel- oder halben Minute wird der Verlauf stetig, genau wie in den vorher betrachteten Fällen. Wegen der physischen Unmöglichkeit, dieses Schwingungsbild ganz streng aufzunehmen, muß und kann man es sich genügen lassen, aus den arithmetischen Mitteln der Berg- und Talhöhen der Schwingungen eine Mittellinie zu konstruieren (Fig. 4c), die dann den Stromverlauf in der Zeit so darstellt, wie er sich unter der willkürlichen Voraussetzung ergeben würde, daß die Ursache der Schwingungen wegfiele. Diese Mittellinie, die „reduzierte" Kurve, ist aber in allen Fällen nur dann so konstruiert worden, wie es die Figur zeigt, wenn die Maxima und Minima der Schwingungen innerhalb eines Ordinatenbereichs blieben, der durch den Anfangspunkt und den Endzustand der (konstant gewordenen) „wahren" Kurve begrenzt ist. Auf andere Fälle ist sogleich einzugehen.

Da bei den wohldefinierten Strömen dergleichen Schwingungen, die sich aus mangelnder Dämpfung herschreiben könnten, nicht beobachtet wurden, wir es also bei den Schwingungen, wie sie der durch die fallenden Teilchen hervorgerufene Strom gelegentlich erleidet, mit einer Art wiederholtem Stromwechsel zu tun haben, so läßt sich von vornherein nichts darüber aussagen, ob die von Anfang an stetige Kurve (Fig. 4a) oder die Schwingungskurve (Fig. 4b) hier die normale Erscheinung darstellt. Man kann ebensowohl annehmen, daß bei der an sich so komplizierten Stromerzeugung durch fallende Teilchen die primäre Ursache der Schwingungen unterdrückt ist, wenn die Kurve stetig verläuft. Dann hätten wir bei den Schwingungskurven ein ungleichzeitiges (stoßweises) Gegeneinanderarbeiten zweier Ströme im Galvanometer (eben Stromwechsel), bei den stetigen aber ein gleichzeitiges, wobei der eine Strom stets der stärkere ist und den endgültigen Verlauf bedingt. Gewisse subtile Beobachtungen geben zu dieser Betrachtung einschaltungsweise Anlaß.

Bei zahlreichen Versuchen erfahren die Erscheinungen, wie sie in den bisher angegebenen Kurven zum Ausdruck

kommen, seien es stetige oder Schwingungskurven, noch eine bemerkenswerte Abänderung. Da ist der erste Stromstoß von oft ungewöhnlicher Stärke, aber kurzer Dauer (wenigen Sekunden), dann ebbt der Strom ab bis zu einem konstanten Maß. Die Kurve steigt plötzlich steil an, erreicht ein Maximum, an dem sie ziemlich scharf nach abwärts umbiegt, und fällt nun anfangs rasch, dann allmählich bis zur horizontalen Lage (Fig. 5a). Es bildet sich also ein Zipfel aus, der über den oben erwähnten Ordinatenbereich wenig oder weit hinaus-

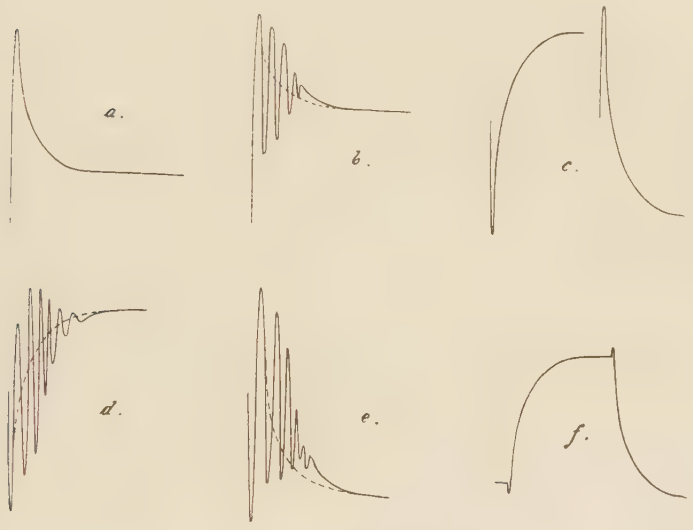

Fig 5.

ragt. Auch bei dieser Gattung der Zipfelkurven kommen Schwingungskurven häufig vor, die sinngemäß reduziert werden, indem die Mittellinie erst vom Zipfel an genommen wird (Fig. 5b).

Konnten wir bisher den Sinn des Stromes noch für eindeutig halten, so fällt das bei den Zipfelkurven schon schwerer. Man kann im Zweifel sein, ob der ansteigende Ast des Zipfels den Sinn des Stromes anzeigt, oder ob der entgegengerichtete absteigende Ast dafür gerechnet werden soll. Indessen hat

sich im Laufe der Untersuchung ergeben, daß es offenbar das Natürliche ist, den Sinn des Stromes in der Richtung vom Anfangspunkt der Kurve nach ihrem stationären Verlauf hin anzunehmen und den Zipfel als eine sekundäre Erscheinung anzusehen. Davon soll bald noch gesprochen werden. In dem eben erwähnten Beispiel von Zipfelkurven würde also der Sinn des Stromes dem Anfangsausschlag, dem aufsteigenden Zipfelast, gleichzusetzen sein.

Wiederholt kommen aber auch Fälle vor, wo der Anfangsausschlag dem vom Anfangspunkt bis zur schließlichen Einstellung gerechneten Stromfluß gerade entgegen gerichtet ist, d. h. die Kurve fällt erst steil ab, um alsdann über die Anfangslage hinaus wieder aufzusteigen (oder umgekehrt) (Fig. 5c). Auch hier finden sich reichlich Schwingungskurven, die wieder vom Zipfel an reduziert werden (Fig. 5d). In diesen Fällen habe ich den Stromsinn ebenfalls stets von der Anfangslage bis zum Endzustand rechnen müssen, ohne Rücksicht auf den Zipfel, dessen zweiter Ast hier dem Sinne des Stromes entspricht.

Ja, es geschieht sogar, daß Ausschläge nach beiden Seiten über den durch Anfangs- und Endpunkt gekennzeichneten Ordinatenbereich hinaus auftreten, daß die Kurve also mit zwei Zipfeln beginnt (Fig. 5e). Immer ist die Resultante für die Beurteilung des Stromsinns angenommen worden.

Hat sich bisher schon die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in dem Stromverlauf mit der Zeit bei einer Umdrehung des Fallrohrs gezeigt, so ist sie doch noch keineswegs erschöpft. Es war die Rede davon, daß der Ausschlag, d. h. die Stromanzeige, in dem Augenblicke erfolgt, wo der Fallkörper eben die Elektrode trifft. Das ist in der Tat bis auf ganz wenige Ausnahmen immer der Fall, wenn die Röhre rasch genug gewendet wird, so daß der Fallkörper nichts anderes kann als herabfallen. Während seines Falles selbst wird kein Strom angezeigt. Läßt man ihm aber durch langsameres Umdrehen Zeit, auf der Elektrode, auf der er eben liegt, ein Stück zu gleiten, ehe er fällt, so wird man wohl

immer einen kleinen Ausschlag dabei wahrnehmen, und zwar ausnahmslos in dem Sinne, der bei der gerade vorhergehenden Umdrehung angezeigt wurde. Dieser kleine Ausschlag, der die Kurve mit einem weiteren Zipfel versieht (Fig. 5f), ist genau zu unterscheiden von den Ausschlägen, die durch den Fall der Teilchen auf die untere Elektrode ausgelöst werden.

Endlich kann die Anwesenheit von Gasblasen oder auch das Gleiten des Fallkörpers an der Glaswand Anlaß zu solchen „Störungen" geben, die schon Billiter beobachtet hat; doch sind sie in fast allen Fällen geringfügig.

Der Sinn des Stromes, der einem bestimmten Ausschlage zukommt, wird durch Vergleich mit dem Normalelement ermittelt; oder besser stellen wir durch diesen Vergleich fest, ob die befallene Elektrode zum positiven oder negativen Pol des in der Fallröhre verkörperten Elements wird, wenn der Ausschlag nach rechts oder links erfolgt. Bezeichnen wir die Elektroden ein- für allemal mit I und II, so ergibt sich etwa, daß I als befallene Elektrode bei einem Ausschlage nach links positiver, nach rechts negativer Pol wird; ebenso wird II positiv bei dem Ausschlag nach rechts, negativ nach links. Man merkt sich also von vornherein:

	Ausschlag nach links	nach rechts
Teilchen fallen auf I	+	—
„ „ „ II	—	+

Aus den Zipfelkurven (Fig. 5c) erkennt man ohne weiteres, daß es von wesentlicher Bedeutung ist, wie lange bei jeder Umdrehung beobachtet wird. Würden wir nach der Drehung nur 5—10 Sekunden bis zur nächsten warten, nach welcher Zeit meistens schon der Zipfel das Maximum erreicht, so würden wir uns erst im Gebiete des linken Astes befinden und uns also über den wahren Sinn des Stromes oder der Beladung, die die befallene Elektrode erfährt, einer Täuschung hingeben. Billiter hat sich an keiner Stelle über die Dauer der Beobachtung bei einer Drehung geäußert; es

ist sonach nicht ersichtlich, ob manche Abweichungen von seinen Befunden, die mir vorgekommen sind, auf diesen Umstand zurückgeführt werden müssen. Eine angemessene Beobachtungszeit nach jeder Umlegung der Röhre ist eine Minute. Nach einer Minute treten Zipfelbildungen nie mehr auf, Schwingungen nur in ganz vereinzelten Fällen. Auch ist der Strom meist in einer Minute konstant geworden. Aber auch dann, wenn bei relativ flachem logarithmischen Anstieg des Stromes nach einer Minute der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist, sondern ein weiteres Ansteigen in der zweiten oder sogar dritten Minute erfolgen würde, kann man von einer längeren Beobachtung absehen, da es sich hier ja nicht um die Erforschung streng quantitativer, sondern lediglich qualitativ vergleichbarer Verhältnisse handeln soll. Notwendig ist natürlich — und ich habe das stets getan —, sich vor jeder Versuchsreihe durch Vorversuche zu vergewissern, ob das Abbrechen der Einzelbeobachtung bereits nach einer Minute angängig ist, oder ob man nach dieser Zeit noch Überraschungen zu gewärtigen hat.

So hat sich die Regel herausgebildet, von Minute zu Minute eine Umdrehung des Fallrohrs zu bewirken. Nur in einzelnen Fällen hat es sich als nötig erwiesen, zwei oder mehrere Minuten zwischen jeder Drehung zu warten. Die Beobachtungen geschahen nun so, daß das Auge möglichst andauernd die Skalenbewegungen im Fernrohr verfolgte, nur gelegentlich einen Blick nach den Vorgängen in der Fallröhre oder nach der Hand richtete, die den Anfangspunkt, die Maxima und Minima der vielleicht auftretenden Zipfel und den Endpunkt der Kurve, der zugleich Anfangspunkt der nächsten ist, für jede Minute zahlenmäßig aufschrieb, während die Linke jede Minute die Röhre umlegte. Infolge dieser physischen Unzulänglichkeit war es ein unfruchtbarer Versuch, alle Einzelheiten etwa der auftretenden Schwingungen festzulegen. In solchen Fällen konnten nur die „reduzierten Kurven" das ihrige tun. Immer ergaben sich auf diese Weise Zahlentabellen, von denen hier ein Beispiel herausgegriffen sei:

Zipfel mm	Anfangslage und Endlage mm	Befallene Elektrode	Ausschlag nach links mm	Ausschlag nach rechts mm	Ladung
—80	— 3	I	44		+
+25	—47	II		40	+
—75	— 7	I	38		+
+16	—45	II		35	+
—74	—10	I	34		+
+12	—44	II		33	+
—69	—11	I	33		+
+ 8	—44	II		32	+
—67	—12	I	31		+
+ 6	—43	II		31	+
—69	—12	I	30		+
+ 7	—42	II		29	+
	—13				

usw.

Das gesamte so gewonnene Zahlenmaterial ist mit möglichst weitgehender Annäherung an die tatsächlichen Beobachtungen in Kurven übersetzt worden. Ich habe über neuntausend solcher Stromzeitkurven gezeichnet, die erst, wie sich bald ergeben wird, das grundlegende Beobachtungsmaterial darbieten konnten. Beispiele solcher Kurvenfolgen zeigt Fig. 6.

Die Figur macht es leicht, eine gedachte Symmetrielinie zu ziehen. Diese würde die natürliche Mittellage des Spiegels für den Fall darstellen, daß der durch das Galvanometer geschlossene Apparat in völliger Ruhe bliebe. Sie ist naturgemäß eine horizontale Gerade. Eine Regelwidrigkeit wird sogleich zu erwähnen sein.

Verbindet man auf jeder Seite dieser Symmetrielinie für sich die vergleichbaren Anfangs- und Endpunkte der Stromkurven, wie sie durch jede neue Umdrehung hervorgehoben werden, so erhält man zwei neue Kurven (I und II), die sich dadurch auszeichnen, daß sie sich je auf eine der beiden befallenen Elektroden beziehen, und zweckmäßig die

„Beladungskurven" der Elektroden genannt werden können. Sie bilden zusammen recht eigentlich den „Beladungsrahmen", der dem mehrfach genannten Ordinatenbereich gleichkommt, und über den hinaus gegebenenfalls die Zipfel sich erstrecken (Fig. 6b). Sie erleichtern die Auslegung des Beobachtungsmaterials; gehen sie parallel, so heißt das, daß die Ausschläge stets gleich groß bleiben, daß wir es also in der Versuchsreihe mit konstant gewordenen Verhältnissen für diese Versuchsdauer zu tun haben; konvergieren sie, so werden

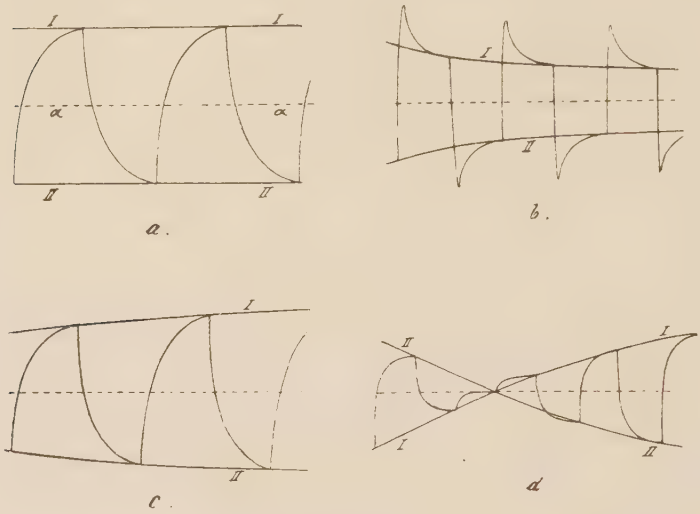

Fig. 6.

die Ausschläge fortgesetzt kleiner, divergieren sie, so werden diese größer (Fig. 6a—c). Ihre Lage zueinander gibt Aufschluß über den Sinn der Beladung; liegt die Beladungskurve I in der Zeichnung oben und II unten, so wird die befallene Elektrode durch den Fallkörper negativ geladen, dem obigen Schema entsprechend; liegt I unten und II oben, so haben wir positive Beladung; durchschneiden sich aber beide Beladungskurven (Fig. 6d), so ist dies der Ausdruck für einen Zeichenwechsel innerhalb der Versuchsreihe — und dieser Fall tritt häufig genug ein!

Aus diesen Andeutungen geht schon hervor, daß es mit etlichen Umdrehungen (wie sie Billiter vornimmt) nicht getan ist, wenn man nur einigen Einblick in das Wesen dieser Erscheinungen und einen sicheren Aufschluß über den Beladungssinn gewinnen will. Es ist gelegentlich sogar nötig geworden, eine einzige Beobachtungsreihe ohne Unterbrechung stundenlang — in einem besonders wichtigen Falle dreieinhalb Stunden lang — durchzuführen. Indessen genügt es in der Regel, sich für ein Mal auf eine halbstündige Beobachtungsdauer zu beschränken, wenn sich erwarten läßt,

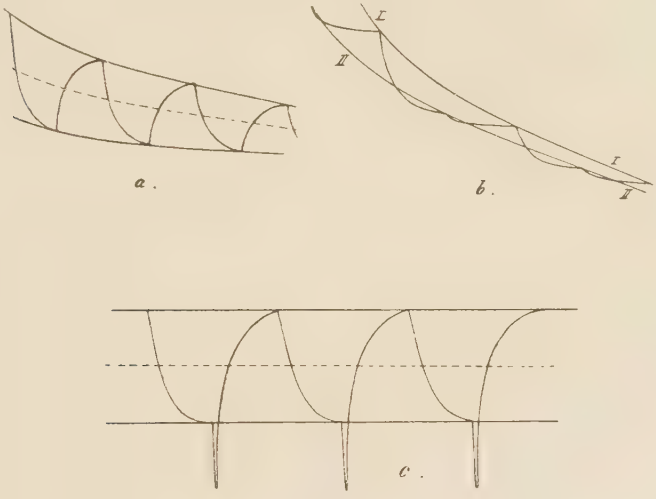

Fig. 7.

daß weiterhin für diesmal wesentliche Abänderungen nicht eintreten werden.

Brauchen die Beladungskurven durchaus keine Geraden zu sein, wenn es die Symmetrielinie ist, so kann doch auch diese oft erhebliche Krümmung zeigen, wenigstens während einer gewissen Zeit zu Anfang einer Versuchsreihe (Fig. 7a). Das bedeutet eine allmählich zurückgehende Verschiebung der Nulllage des Spiegels, die auf einer Ungleichheit der Potentiale beider Elektroden beruht. Eine solche tritt dann ein, wenn eine Änderung in der Konzentration der Lösung an den Elektroden sich

geltend macht, wie das etwa beim Einfüllen einer neuen Lösung in die Fallröhre zuweilen geschieht, wo nicht beide Elektroden völlig gleichzeitig von der Flüssigkeit berührt und überdeckt werden. Da der Apparat stets durch das Galvanometer geschlossen ist, tritt beim Einfüllen eine plötzliche Drehung des Spiegels ein, ein Stromfluß, indem eine der beiden Elektroden gegen die andere edler geworden ist; und so wie die Diffusion die Konzentrationsverschiedenheiten an den Silberscheiben allmählich ausgleicht, kehrt der Spiegel auch wieder langsam in die anfängliche Stellung zurück, doch wirkt natürlich die Bewegung der fallenden Teilchen durch Umdrehungen der Röhre beschleunigend auf diesen Vorgang ein, den man im übrigen abwarten kann, aber — wie sich gezeigt hat — nicht abwarten muß, da sich die geringen Verschiedenheiten in den Elektrodenpotentialen gegen die Lösung stets auf die angedeutete Weise und nur auf diese bemerkbar machen, auf die anderen Erscheinungen aber offenbar keinen Einfluß ausüben.

Nun geschieht es zuweilen, daß die Beobachtungen einige Zeit lang einen beständigen Zeichenwechsel bei jeder Umdrehung zu ergeben scheinen, wie etwa aus dieser Tabelle zu ersehen ist:

Teilchen fallen auf Elektrode	Ausschlag nach links mm	rechts mm	Ladung
I	8		+
II	16		—
I	4		+
II	8		—
I	2		+
II	5		—
I	2		+
II	3		—
I	1		+
II	2		—
I	0		+ ?
II	1		—

Da sprechen denn die Kurven eine weit deutlichere Sprache. Die beiden für die Elektroden bezeichnenden Beladungskurven (Fig. 7b) durchkreuzen sich keineswegs beständig, laufen vielmehr, nur eben gekrümmt, die ganze Strecke kontinuierlich nebeneinander her. Kurve I liegt hier über Kurve II, wir haben also in Wirklichkeit eine ununterbrochen negative Beladung anzunehmen, ein Ergebnis, das aus der Tabelle allein nicht immer ohne weiteres mit Sicherheit erkannt werden kann. Diese Ungewißheit kommt in der Tabelle allerdings nur dann zum Ausdruck, wenn die beiden nicht horizontalen Beladungskurven verhältnismäßig steil oder dicht nebeneinander verlaufen.

Noch eine andere Erscheinung, bei der sich das Kurvenmaterial den Tabellen weit überlegen zeigt, bedarf besonderer Aufmerksamkeit. Es sind etliche Beispiele dafür vorhanden, daß — auch bei horizontalem Verlauf der Symmetrielinie, ja sogar der (parallelen) Beladungskurven — an einer der beiden Elektroden regelmäßig Zipfelausschläge auftreten, während sie an der anderen durchaus ausbleiben (Fig. 7c). Da man unmöglich annehmen kann, daß der Fallkörper sich in der einen Richtung anders beträgt als in der anderen, und sonst in dem System nichts geändert wird, so muß man schließen, daß sich manchmal die beiden Elektroden beim Auffallen der Teilchen ungleichartig verhalten; doch muß betont werden, daß dieses verschiedene Verhalten mit einer Unsymmetrie des Elektrodenpotentials nicht das geringste zu tun hat, denn diese kommt auf die schon erwähnte Art zum Ausdruck. Wir werden danach glauben müssen, daß die Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen oder vielmehr der ihnen anliegenden Grenzschichten beim Fallen der Teilchen keine unwesentliche Rolle spielt, ja vielleicht für die Ausbildung der Zipfel an den Stromkurven von besonderer Bedeutung ist.

Alle erwähnten Umstände machten es erforderlich, sich so lange bei einer Versuchslösung zu verweilen, bis es möglich war, — wenn überhaupt — eine eindeutige Antwort auf die Frage nach dem Sinne der Beladung der befallenen Elektroden

zu finden. Obwohl manche lehrreiche Beobachtung sogleich nach der Einfüllung einer neuen Lösung angestellt wurde, ist dennoch mit den entscheidenden Versuchen nicht früher begonnen worden, als bis man annehmen konnte, daß sich Lösung, Elektroden und Fallkörper ins Gleichgewicht gesetzt hatten. Es hat in den weitaus meisten Fällen nicht genügt, die Größe der Ausschläge während einer Beobachtungsreihe von etwa einer halben bis einer ganzen Stunde konstant werden zu lassen, was tatsächlich vor sich geht; vielmehr hat sich bei erneuter Anstellung desselben Versuchs mit derselben Lösung etwa nach mehreren Stunden Ruhe oder am nächsten Tage eine weitere, vielleicht sogar beträchtliche Verkleinerung, ja zuweilen selbst Vergrößerung der Ausschläge ergeben. Und da nun gar, nicht allein während einer Beobachtungsstunde, sondern manchmal auch von einem Tag auf den anderen, eine Änderung im Beladungssinne — ein Zeichenwechsel — eintrat, so war eine mehrtägige, immer wiederholte Beobachtung nur geboten. Es ist nicht sicher zu erkennen, ob Billiter so verfahren ist. Er sagt zwar[23]: „Dorn führt an, daß die Intensitäten von einem Tage zum andern abnehmen. Ich habe diese Beobachtung bei frisch beschickten Röhren bestätigen können, nicht aber dann, wenn die Elektroden und der Draht in demselben Elektrolyten mehrere Tage kurz geschlossen worden waren." Dieser Äußerung gemäß hat Billiter in der Tat vor Beginn der Versuche Elektroden und Draht in demselben Elektrolyten mehrere Tage kurz geschlossen. Ich kann jedoch nicht finden, daß Dorn den von Billiter angeführten Ausdruck gebraucht hat. Dorn sagt einzig[24]: „Spätere Beobachtungen zeigten eine Abnahme mit der Zeit; so war nach 4 Tagen das Mittel 0,63." Und bei einer zweiten Beobachtung, die er nur 10 Minuten nach der ersten vornimmt, erwähnt er[25]: „Ferner ist eine Abnahme im Laufe der Zeit zu bemerken." Beide Beobachtungen treffen nun freilich zu, aber in Wirklichkeit

[23]) Drud. Ann. **11,** 939, (1903).
[24]) Wied. Ann. **10,** 71—72 (1880).
[25]) Wied. Ann. **10,** 72 (1880).

liegen die Dinge doch so, daß sowohl von Tag zu Tag, wenn zwischendurch der Apparat in Ruhe gewesen ist, wie auch innerhalb einer Beobachtungsreihe von Minute zu Minute, gerade wenn alles vorher geruht hatte, eine stetige asymtotische Abnahme der Stromstärken erfolgt. Dabei geschieht es natürlich häufig, daß die Ausschläge einer solchen Reihe im Anfang größer sind, als die letzten der vorhergehenden und vielleicht erst nach 20 Minuten kleiner als diese werden. Es sieht ganz so aus, als ob eine gewisse Ruhe des Apparates die Erholung zu größeren Stromstärken bedeutete. Auch genau das Umgekehrte, eine stetige Zunahme, kann eintreten, aber, wie es scheint, nur für die ersten Tage und nur unter besonderen Bedingungen. Wie man sieht, ist es mit einem mehrtägigen Kurzschließen von Elektroden und Fallkörper in demselben Elektrolyten allein nicht getan. Man würde vielmehr, wollte man quantitative Beziehungen gewinnen, eine einzige Lösung wochenlang auf die angegebene Art, ja vielleicht sogar durch tagelang ununterbrochene Umdrehungen der Fallröhre von Minute zu Minute beobachten müssen. Erst dann gelangt man zu konstanten Stromstärken. Aus diesen Gründen, und da Billiter über die Dauer seiner Einzelbeobachtungen nur aussagt[26]): „Die Messung der Intensitäten wurde erst nach mehreren Umdrehungen begonnen", und: „Im Mittel von 6 Beobachtungen betrug der Ausschlag bei der Umkehr 11,4 Skt.", kann ich seinen Zahlenangaben und allen Schlüssen, die er daraus zieht, um die Anwendbarkeit der Methode für seine Zwecke zu begründen, keine erhebliche Bedeutung beimessen. Aus eben diesen Gründen aber ist auch meinerseits eine so strenge quantitative Untersuchung nicht geführt worden. Die beständige Rücksicht auf die Nachprüfung der Billiterschen Ergebnisse allein erheischte einerseits lediglich eine möglichst unzweifelhafte Feststellung der Stromrichtung beim Falle der Teilchen, andererseits ein möglichst rasches Fortführen der Untersuchung. Aus dem Gange der „Beladungskurven" inner-

[26]) Drud. Ann. **11**, 940 u. 936, (1903).

halb einer Reihe, wie auch beim Vergleiche von Tag zu Tag, und ihrer geringeren oder größeren Annäherung an den parallelen Verlauf ließen sich fast allein die Schlüsse auf die Gewißheit des Beladungssinnes ziehen. Es ist einleuchtend, daß das Verhältnis der beobachteten Zeit zur Konvergenz der Beladungskurven ein Maß für diese Gewißheit sein muß. Ich konnte mich in einem Falle überzeugen, daß nach zwei Monaten die Größe der Ausschläge für dieselbe Lösung, die so lange mit den Elektroden im Apparat kurz geschlossen stand, sich nicht im geringsten geändert hatte, nachdem sie vorher innerhalb einer Woche konstant geworden war. Jede von 93 Kombinationen aus Elektrolyten verschiedener Konzentration und verschiedenen Fallkörpern zwischen Silberelektroden ist durchschnittlich eine Woche lang untersucht worden.

Für alle Lösungen ist nach dem Poggendorf-Ostwaldschen Kompensationsverfahren[27]) das elektrische Potential bestimmt worden, das das Silber in ihnen annimmt, und bezogen auf die Kalomel-Dezinormalelektrode; auch dann, wenn Silberion von vornherein nicht vorhanden war. Dieser Umstand ist ohne Bedeutung, da es offenbar nur auf die Konzentration der Silberionen in unmittelbarer Nähe der Metallelektrode ankommt, die sich rasch einstellt, und da innerhalb der Grenzen der Genauigkeit, die für unseren Zweck eingehalten zu werden brauchen, die einmal zusammengestellte Elektrode sich tage- und wochenlang konstant hält. Diese Messungen sind trotzdem auf Zehntel-Millivolt genau ausgeführt und öfter wiederholt worden, sollen jedoch grundsätzlich im folgenden nur auf zwei Dezimalen in Volt angegeben werden. Die Angaben beziehen sich immer auf die Kette:

Ag / Lösung / gesättigt. KNO_3 / 1/10 KCl,HgCl / Hg,

wo also die gesättigte Lösung von KNO_3 stets zwischengeschaltet war.

---

[27]) Ostwald-Luther: Hand- und Hülfsbuch f. physiko-chemische Messungen Leipzig 1902, 2. Auflage. S. 367—372.

Die Versuche.

Die Frage, ob und inwieweit sich Billiters Versuche reproduzieren lassen würden, führte dazu, die ersten Versuche in Anlehnung an die schon S. 22 erwähnte Tabelle Billiters mit Lösungen von Silbernitrat vorzunehmen. Da die mit der alten Anordnung der Elektroden bewirkten Versuche nur die Bedeutung orientierender Vorversuche hatten, soll von ihnen geschwiegen werden. Sie gaben ja die gleichen Resultate, wie die jetzt nur noch mit dem neuen Apparat ausgeführten. Ich begann mit einer $^1/_{10}$ n Lösung von $AgNO_3$, in der Silber gegen die Dezinormalelektrode bei Zimmertemperatur eine elektromotorische Kraft von etwa 0,40 Volt liefert, und von der angenommen werden kann, daß sie Billiter auch benutzt hat. Als Fallkörper wandte ich rund ein Gramm feinstes Silberpulver (von Heraeus) an. Billiters Versuchsreihen sagen aus, daß dieses in der genannten Lösung, die er nur durch das Potential definiert, im Sinne des positiven Stromes fällt, die befallene Elektrode zum positiven Pol macht, sie positiv belädt, wie wir wohl auch sagen können. Schon hier finde ich eine Abweichung. Anfangs erhielt ich allerdings zwar sehr kleine, aber deutlich positive Ausschläge. Indessen hatte ich eine kleine Gasblase nicht bemerkt, nach deren Entfernung ich nur noch negative Ausschläge von derselben Größe wahrnehmen konnte. Hatte sich nach Stunden wieder eine kleine Gasblase gebildet, so waren dann die Ausschläge zwar auch wieder positiv, aber schon viel kleiner als früher, während die erzielten negativen Beladungen, wenn sie wieder herausgeschafft war, eine Zunahme erfahren hatten. Kurz, es zeigte sich, daß im Laufe der Zeit die Neigung zu negativer Beladung

mehr und mehr wuchs, und ich konnte es sogar bald erreichen, daß selbst bei absichtlicher Zugabe von Luftblasen nur noch entschieden negative Ausschläge auftraten. Immer aber waren diese hier im Gegensatz zu manchen weiteren Versuchen sehr klein; sie betrugen nur wenige Millimeter in den Grenzen zwischen 3 und 18, was also einer Stromstärke von 3 bis 18 $\times 10^{-8}$ Amp. und einem Spannungsabfall zwischen beiden Elektroden von 8 bis 47 $\times 10^{-6}$ Volt gleichkommt.

Ohne zunächst nach den Ursachen dieser qualitativen Verschiedenheit gegen Billiters Befund fragen zu können, war ich doch versucht zu denken, dass es entsprechend den vorhin erörterten Voraussetzungen möglich wäre, selbst unter genauer Einhaltung seiner Versuchsbedingungen nur je nach der angewandten Lösung, wenn diese auch dasselbe Potential habe, zu anderen Ergebnissen zu gelangen. Deshalb wurde nun der Versuch mit Silbernitrat durch Zusatz von Säure oder Base variiert. Als Säure konnte nur Salpetersäure in Frage kommen; durch sie wurde die Lösung nur um eine neue Ionenart geändert. Blieb sonst alles gleich, und war das Ergebnis jetzt doch ein anderes, so konnte diese Änderung nur dem Einfluß des Wasserstoffions zugeschrieben werden. Als Base war nur die anwendbar, die keine Ausfällung auf das Silbernitrat bewirkte, also einen Komplex mit ihm bildete, der basische Eigenschaften aufwies. Hier mußte Ammoniak mit Vorteil angewendet werden können. Allerdings fanden sich dann drei neue Ionen in der Lösung, zwei positive und ein negatives, die erwartete Wirkung mußte indes dem Hydroxylion zukommen. Bei relativ kleinen Zusätzen dieser Reagenzien, die aber doch deutliche sauere oder basische Reaktion ergaben, mußte auch das Potential des Silbers dasselbe bleiben. Und das traf zu.

Sobald der ersten Lösung einige Kubikzentimeter 2n HNO_3 zugesetzt waren, traten sogleich große positive Ausschläge auf (180 bis ·80 mm), die zwar im Verlaufe der Zeit kleiner wurden (nach 1½ Stunden waren sie noch 60 bis 70 mm groß), aber stets positiv blieben, wie lange man auch beobachtete. Weiterer Zusatz einiger Tropfen änderte daran

grundsätzlich nichts. Selbst das Zutun von Luftblasen hatte auf den Stromsinn keinen, auf die Stromstärke nur äußerst geringen Einfluß. Wurde jetzt soviel 2 n NH_4OH zugegeben, daß die Lösung noch sauer reagierte, so verkleinerten sich die Ausschläge, bis sie auf etwa 10 bis 20 mm konstant, aber noch positiv blieben. Auch hier macht die Gegenwart der Luftblasen nichts aus.

Mit diesen Lösungen finden wir also Billiters Ergebnis wieder; das Potential des Silbers in ihnen beträgt + 0,39 bis + 0,40 Volt; das fallende Pulver lädt die untere Elektrode positiv.

Setzen wir nun aber Ammoniak bis zur basischen Reaktion zu, und untersuchen sogleich, so finden wir anfangs zwar noch positive Beladung, die Ausschläge werden aber sehr rasch kleiner bis null, dann ausgesprochen negativ und bleiben es auch. Das Potential beträgt noch immer + 0,39 Volt (stets die Dezinormalelektrode null gerechnet). Vergrößern wir die Konzentration der Hydroxylionen weiter, so bleibt die negative Beladung bestehen, allerdings sind die konstant gewordenen Ausschläge immer recht klein, ja es soll nicht verschwiegen sein, daß in einigen Fällen, aber nur nach längerer Ruhe des Apparates, sich bei den ersten Umdrehungen wieder positive Ausschläge vorfanden, die indessen stets nach wenigen Minuten sich in negative verwandelten, ohne daß eine weitere Änderung eintrat. Ist weiterhin der Ammoniakgehalt der Lösung ziemlich groß, etwa ½ n, so sind auch die Ausschläge, wenigstens anfangs, beträchtlich: nach einem Tage noch 60 bis 24 mm, später geringer.

Fürs erste ergab sich also:

Tabelle 1.

Silberpulver zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung		Meßelektrode gegen 0,1 n Kalomelelektrode:	Silber lädt sich in der Lösung:
2.	0,099 n $AgNO_3$ 0,02 „ HNO_3	sauer	+ 0,40 Volt	+

Nr.	Lösung		Meßelektrode gegen 0,1 n Kalomelelektrode:	Silber lädt sich in der Lösung:
3.	0,098 n $AgNO_3$ 0,04 „ HNO_3	sauer	+ 0,39 Volt	+
4.	0,097 „ $AgNO_3$ 0,02 „ NH_4NO_3 0,019 „ HNO_3	„	+ 0,39 „	+
5.	0,095 „ $AgNO_3$ 0,039 „ NH_4NO_3 0,021 „ NH_4OH	basisch	+ 0,39 „	—
6.	0,094 „ $AgNO_3$ 0,038 „ NH_4NO_3 0,041 „ NH_4OH	„	+ 0,39 „	—
7.	0,093 „ $AgNO_3$ 0,038 „ NH_4NO_3 0,06 „ NH_4OH	„	+ 0,37 „	—
8.	0,091 „ $AgNO_3$ 0,037 „ NH_4NO_3 0,109 „ NH_4OH	„	+ 0,35 „	—
9.	0,084 „ $AgNO_3$ 0,034 „ NH_4NO_3 0,251 „ NH_4OH	„	+ 0,10 „	—
10.	0,076 „ $AgNO_3$ 0,031 „ N_4HNO_3 0,426 „ NH_4OH	„	+ 0,04 „	—

Aus dieser Tabelle lassen sich zunächst zwei bemerkenswerte Ergebnisse ablesen, einmal, daß der Beladungssinn sich unabhängig vom Potential mit der Reaktion der Lösung ändert, positiv in saurer, negativ in basischer Lösung ist, dann aber, daß dieser Umkehrpunkt an einer ganz anderen Stelle der Potentialreihe liegt als bei Billiter, und zwar weit nach der positiven Seite von dessen Nullpunkt verschoben, sollten doch nach Billiters Annahme die Lösungen 5 bis 8 positive Beladungen ergeben!

Es sieht also ganz so aus, als ob unsere Erwartung richtig wäre, und wir es in der Tat mit einer Erscheinung zu tun hätten, wie sie Perrin in seinen Studien zur Berührungselektrisierung festgestellt hat. Ist das richtig, so müssen wir dasselbe Ergebnis erhalten, wenn wir von vornherein kein Silberion in der Lösung haben. Ich habe darum eine normale Lösung von Ammoniumnitrat (wegen der größeren Leitfähigkeit) angewandt, die abwechselnd mit etwas Salpetersäure oder Ammoniak sauer oder basisch gemacht wurde. Mit der basischen Lösung wurde begonnen. Silber hatte in ihr ein Potential von —0,08 Volt. Der Anfang war besonders lehrreich. Ich erhielt nämlich zuerst große positive Ausschläge zwischen 308 und 135 mm, nach 18 Stunden Ruhe waren sie negativ, wurden aber von 66 mm an rasch geringer und dann wieder positiv zwischen 13 und 25 mm, ja sogar zwischen 66 und 39 mm, nachdem die vorhandene Gasblase entfernt war. Nach weiteren 22 Stunden wieder negativ, gingen sie von 33 mm herunter bis null, wurden positiv bis 11 mm, gingen abermals auf null zurück, um dann bis 8 mm negativ zu bleiben; das alles trotz der Gegenwart von Luftbläschen; nach weiteren 52 Stunden waren sie regelmäßig negativ, gleichviel ob Luft zugegen war oder nicht, aber klein, zwischen 5 und 12 mm, und so blieben sie fernerhin. Wurde jetzt die Lösung sauer gemacht, wobei Silber das Potential von + 0,28 Volt annahm, so konnten nur positive Ausschläge von 100 bis 50 mm erhalten werden, die noch nach Tagen reichlich groß waren (40 mm). Erhielt die Lösung wieder basische Reaktion, so traten die Schwankungen wie das erste Mal nicht wieder auf; die Beladung war ausgesprochen negativ. Dieses Spiel hin und her konnte fortgesetzt werden, es zeitigte stets die erwarteten Erscheinungen; da freilich jedesmal auch der Billiter sche Umkehrpunkt überschritten werden mußte, so standen gerade diese Befunde nicht in Widerspruch zu seinem Resultat.

Nun hatte Billiter den nicht sehr weiten Potentialbereich von +0,46 bis —0,23 Volt durchgeprüft. Es war wünschenswert genug, ihn namentlich nach der negativen

Seite zu überschreiten. Ammoniak schien sich nicht besonders dazu eignen zu wollen, da Silber in der doppelt normalen Lösung von NH_4OH auch nur das Potential von —0,15 Volt annimmt. Aber gerade mit dieser Lösung wurde ein sehr überraschendes Ergebnis erhalten. Das Silberpulver wird durch diese Flüssigkeit sehr kräftig suspendiert und aufgelockert, sodaß hier zwischen jeder Umdrehung der Röhre zwei Minuten verstreichen mußten, weil in der kürzeren Zeit der Fall des Pulvers nicht genügend beendet war. (Durch Verringern der Ammoniakkonzentration oder gar durch Ansäuern der Lösung konnte das Silberpulver in den ursprünglichen feinkörnigen Zustand zurückgebracht werden.) In dem doppelt normalen Ammoniak nun sind alle Ausschläge wider Erwarten positiv. Das widerspricht sowohl Billiters wie auch unserer bisherigen Annahme. Im Sinne jenes Forschers müßte es einen, freilich schwer erklärlichen, zweiten Umkehrpunkt zwischen —0,08 und —0,15 Volt bedeuten. Die Ausschläge waren anfänglich ungewöhnlich groß, über 400 bis 120 mm. Ich habe Wert darauf gelegt, mich gerade hier zu überzeugen, ob nicht schließlich doch ein Zeichenwechsel einträte, und deshalb länger als eine Woche untersucht. Aber auch dann noch betrugen die konstanten positiven Ausschläge 50 bis 33 mm. Wir ergänzen also Tabelle 1 durch

Tabelle 2.

Silberpulver zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung		Potential des Silbers	Beladung
11.	2 n NH_4OH	basisch	— 0,15 Volt	+
12.	1 „ NH_4NO_3 / 0,01 „ NH_4OH	„	— 0,08 „	—
13.	1 „ NH_4NO_3 / 0,01 „ HNO_3	sauer	+ 0,28 „	+

Nun hat Billiter nicht allein mit Silberpulver als Fallkörper gearbeitet, sondern „in der Regel einen zu einer ebenen Spirale gewundenen dünnen Silberdraht“ verwendet.

Es war deshalb notwendig, sich zu überzeugen, ob mit diesen Drahtspiralen dieselben Ergebnisse erhalten würden wie mit dem Pulver. Ich habe stets vier solcher Spiralen aus 1 mm dickem Draht angewandt, die 1½ cm Durchmesser hatten und in der Ebene eng gewickelt waren (1 mm Windungsabstand). Mit diesen wurden die wesentlichsten der besprochenen Versuche wiederholt.

Die Silberspiralen gaben in 0,1 n $AgNO_3$ ein dem Pulver völlig entsprechendes Resultat. Anders in den angesäuerten Lösungen. Da waren die ersten Effekte zwar positiv, bald aber erfolgte Zeichenwechsel, und die späteren waren und blieben negativ, aber sehr klein, 3 bis 7 mm, doch immer ein wenig größer als beim Pulver. In den ammoniakalischen Lösungen konnten nur negative, gelegentlich viel größere Ausschläge als beim Pulver festgestellt werden. So scheint sich bei den Spiralen qualitativ wie quantitativ die größere Neigung zu negativer Beladung der befallenen Elektrode erkennen zu lassen im Einklang mit Perrins Ergebnissen. Ich dachte nun, auf Grund dieses Verhaltens auch in doppelt normalem Ammoniak negative Ausschläge erhalten zu können, doch waren sie auch diesmal positiv und wieder sehr groß. Diese Versuche zeigt

Tabelle 3.

Silberspiralen zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung		Potential des Silbers (Dezinormalelektrode=0)	Beladung
14.	0,1 n $AgNO_3$		+ 0,40 Volt	—
15.	0,099 „ $AgNO_3$ 0,02 „ HNO_3	sauer	+ 0,40 „	—
16.	0,098 „ $AgNO_3$ 0,04 „ HNO_3	„	+ 0,39 „	—
17.	0,097 „ $AgNO_3$ 0,02 „ NH_4NO_3 0,019 „ HNO_3	„	+ 0,39 „	—

Nr.	Lösung		Potential des Silbers (Dezinormalelektrode = 0)	Beladung
18.	0,095 n $AgNO_3$ 0,039 „ NH_4NO_3 0,021 „ NH_4OH	basisch	+ 0,39 Volt.	—
19.	0,093 „ $AgNO_3$ 0,038 „ NH_4NO_3 0,061 „ NH_4OH	„	+ 0,37 „	—
20.	0,084 „ $AgNO_3$ 0,034 „ NH_4NO_3 0,255 „ NH_4OH	„	+ 0,10 „	—
21.	2 „ NH_4OH	„	— 0,15 „	+

Man sieht, daß diese Ergebnisse genau so wenig mit Billiters Resultaten übereinstimmen wie die vorigen. Will man allerdings so verfahren, daß man, wie Billiter, nur die Potentiale des Silbers angibt und gewisse Versuche herausgreift, so läßt sich in der Tat eine Tabelle zusammenstellen, die eine scheinbare Übereinstimmung mit denen Billiters erkennen läßt[28]).

Tabelle 4.

Silber fällt zwischen Silberelektroden.

	Meßelektrode gegen die 0,1-Kalomelelektrode	Ladung des fallenden Silbers gegen die Lösung
Versuch Nr. 3 u. 4	+ 0,39 Volt	+
„ „ 13	+ 0,28 „	+
„ „ 9 u. 20	+ 0,10 „	—
„ „ 10	+ 0,04 „	—
„ „ 12	— 0,08 „	—

Hier haben wir einen Zeichenwechsel an der von Bil-

[28]) Freundlich u. Mäkelt: Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 162 (1909). Tabelle 1.

liter angegebenen Stelle. Spätere Versuche werden zeigen, daß man diese Tabelle noch ausführlicher gestalten kann, wenn man dazu ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung der Lösungen nur das Potential heranzieht, das Silber in ihnen annimmt. Insofern und nur insofern wage ich, die in Rede stehenden Versuche Billiters reproduzierbar zu nennen, wenn nicht vielleicht seine Art zu beobachten wesentlich anders gewesen ist. Wegen der mangelhaften Definition seiner Lösungen läßt sich mehr darüber nicht aussagen. Ich gebe zu, daß Billiter aus einer früheren, als vorläufig bezeichneten Veröffentlichung[29]) herauslesen konnte, daß ich seine von mir nachgeprüften Versuche in viel größerem Umfange reproduzierbar gefunden haben möchte. So konnte er in seiner hierauf folgenden Erwiderung schreiben[30]): „Sie haben mehrere Versuche ..... wiederholt und meine Resultate experimentell bestätigt", und später[31]): „.....die wichtigsten meiner Experimente wiederholt und haben meine Beobachtungen bestätigt". Das ist in diesem Grade nicht der Fall. Man wird höchstens sagen dürfen, daß die in Anpassung an seine Beschreibung der Erscheinungen ausgewählten Ergebnisse seine Beobachtungen bestätigen. Welche Befunde ich erhalten hätte, wenn es möglich gewesen wäre, Billiters Versuche mit vollkommener Treue nachzuahmen, läßt sich natürlich nicht in Frage stellen. Unter den wenigen Versuchen Billiters, die ich wiederholt habe, konnte ich nur einen Teil seiner Ergebnisse wirklich wiederfinden; für den größeren Teil trifft das nicht zu. Es ließen sich zudem aus meinen Resultaten ebensogut andere herausgreifen und in eine Tabelle ordnen, die das genaue Gegenteil von der obigen darstellen würde. Woraus sich vielleicht die Abweichungen erklären lassen, habe ich schon anzudeuten versucht; es soll hier nur noch betont sein, daß ich die Echtheit seiner Beobachtungen selbst nicht im entferntesten in Zweifel ziehe.

[29]) Freundlich u. Mäkelt: Zeitschr. f. El. **15**, 161—165 (1909).
[30]) J. Billiter: Zeitschr. f. El. **15**, 439—440 (1909).
[31]) J. Billiter: Zeitschr. f. physik. Ch. **67**, 201—202 (1909).

Die unerwartete negative Beladung, die durch die Silberspiralen in angesäuerter Lösung im Gegensatz zu den Versuchen mit Silberpulver auftrat, gab nun zunächst Veranlassung, Versuche mit verdünnter Salpetersäure allein anzustellen. Bei halbnormaler Säure wurden noch nach Tagen große positive Ausschläge von 100 bis 200 mm beobachtet. Zehntelnormale Säure, die nun vorgenommen wurde, lieferte anfangs auch große, später wesentlich kleinere aber regelmäßig positive Ausschläge von 6 bis 9 mm. Eine zwanzigstelnormale Lösung gibt positive Effekte von derselben Kleinheit wie die vorige. Das Potential des Silbers in diesen Säurelösungen betrug 0,12 bis 0,13 Volt. Da hier also wieder positive Beladungen erhalten wurden, war ich versucht, den schon einmal beobachteten Zeichenwechsel in einer Lösung von Ammoniumnitrat wieder zu verwirklichen, wenn diese einmal sauer, dann basisch reagiert. Das gelang. Zunächst fand ich in einer neutralen Lösung dieses Salzes mit dem Silberpotential 0,00 Volt verhältnismäßig große positive Ausschläge (20 bis 30 mm). In basischer Lösung waren sie stets negativ, anfangs groß, später recht klein. In saurer Lösung waren sie wieder sofort positiv und 400 bis 200 mm groß, nach zwei Tagen +19 bis 15 mm, am dritten Tage +10 mm, am fünften +14 bis 10 mm, und noch nach zwei Monaten, während welcher Zeit die Lösung den Apparat zwischen den kurzgeschlossenen Elektroden und Spiralen füllte, erhielt ich durchgängig einwandfreie positive Ausschläge von 6 bis 3 mm. Daß noch nach so langer Zeit die Beobachtungen deutlich und in dem erwarteten Sinne stattfinden, wobei das Silberpotential nur +0,06 Volt betrug, schien mir zunächst eine glückliche Bestätigung der Voraussetzung. Trotzdem untersuchte ich jetzt nochmals eine zehntelnormale Salpetersäure (+0,12 Volt) und fand verwunderlicherweise wieder negative Beladung, allerdings von so geringer Stärke, daß die Ausschläge nur noch sehr schwer zu beobachten waren. Man erkennt daraus, daß hier noch immer Umstände walten, deren man nicht Herr ist. Diese Versuche fassen sich zusammen in:

Tabelle 5.

Silberspiralen zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung				Potential		Beladung
22.	0,5	n	HNO_3	sauer	+ 0,12	Volt	+
23.	0,1	„	„	„	+ 0,12	„	+
24.	0,05	„	„	„	+ 0,13	„	+
25.	0,05	„	NH_4NO_3	neutral	+ 0,00	„	+
26.	0,05 0,02	„ „	NH_4NO_3 NH_4OH	basisch	— 0,08	„	—
27.	0,068 0,02	„ „	NH_4NO_3 HNO_3	sauer	+ 0,06	„	+
28.	0,1	„	HNO_3	„	+ 0,12	„	—

Es hatte sich inzwischen herausgestellt, daß die mit den Spiralen erhaltenen Ausschläge weitaus glatter verliefen, als die mit Silberpulver gewonnenen. Bei diesem findet ja erst ein Aufwirbeln statt, dann langen zunächst die gröberen Klümpchen, die sich immer bilden, unten an, und erst nach und nach sickern die feinsten Teilchen herunter. Daraus erklärt sich vielleicht das besonders häufige Vorkommen von Schwingungskurven beim Pulver. Da sich aber die Wirkung der Spiralen im großen ganzen als gleichartig mit dem Pulver erwiesen hatte, war es vorzuziehen, künftig nur noch mit den Spiralen zu arbeiten.

Nach den bisherigen ungewöhnlichen Abweichungen von Billiters Ergebnissen konnte die Verfolgung der Angelegenheit in dieser Richtung einstweilen zurückgestellt werden, denn es war nun interessant, zu erfahren, wie sich andere Säuren, Basen oder Neutralsalze verhalten, und ob solche Versuche im Einklang mit Perrins Regeln stehen würden. — Schwefelsäure und Essigsäure in zehntel äquivalent normaler Lösung sowie die gesättigte Lösung von Benzoesäure gaben äußerst winzige, zum Teil kaum merkbare negative Ausschläge, zehntel molekular normale Zitronensäure dagegen gut erkennbare positive; diese Lösung hat ja aber auch den dreifachen Gehalt an Wasserstoffionen gegen die anderen

Säurelösungen. Befriedigender waren die Ergebnisse mit den Basen. Sowohl Ammoniak wie Kalilauge geben gute negative Beladungen. Wie aber wird sich Barytwasser verhalten? Nach Perrins Untersuchungen hat ja Bariumion eine stark positiv aufladende Wirkung, während man vom Hydroxylion, namentlich bei der überhaupt stark ausgeprägten Neigung zu negativer Beladung, diese erwarten kann. Eine zehntel äquivalent normale Lösung von Baryt, in der Silber das Potential —0,17 Volt annahm, gab durchweg schöne positive Ausschläge. — Von neutralen Lösungen sind in zehntel normaler Konzentration noch drei untersucht worden; Kaliumnitrat und Kaliumchlorat geben gute positive Beladung, Rhodankalium gibt besonders schöne glatte und große negative Ausschläge. In folgender Tabelle sind diese Befunde zusammengestellt:

Tabelle 6.

Silberspiralen zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung	Potential	Beladung
29.	0,1 n $\frac{H_2SO_4}{2}$	+ 0,10 Volt	—
30.	0,1 „ Essigsäure	+ 0,10 „	—
31.	0,1 „ Zitronensäure	+ 0,12 „	+
32.	gesätt. Benzoesäure	+ 0,15 „	—
35.	0,1 n KOH	— 0,20 „	—
36.	0,1 „ NH_4OH	— 0,14 „	—
37.	0,1 „ $\frac{Ba(OH)_2}{2}$	— 0,17 „	+
38.	0,1 „ KNO_3	+ 0,01 „	+
39.	0,1 „ $KClO_3$	+ 0,06 „	+
46.	0,1 „ KCNS	— 0,19 „	—

Die schönsten, ebenmäßigsten Kurvenbilder, die ich erhalten habe, entsprangen den Versuchen mit chlorionenhaltigen Lösungen, die aber wegen einer anderen Erscheinung, einer der merkwürdigsten Abweichungen, hier besonders besprochen werden sollen. Ich habe Lösungen verschiedener

Konzentration von Salzsäure oder Chlorkalium angewandt, die alle vor dem Gebrauche wochenlang mit Chlorsilber behandelt, oft umgeschüttelt und schließlich klar filtriert waren. Sie konnten als an Chlorsilber gesättigt betrachtet werden und enthielten gelegentlich noch Kaliumnitrat, in einem Falle Bariumnitrat.

Ich begann mit einer zehntel normalen Salzsäure und erhielt große negative Ausschläge von 70 bis 110 mm. Enthielt die gleiche Lösung noch zwei Zehntel Kaliumnitrat, so waren sie zwar auch negativ, aber trotz der so stark erhöhten Leitfähigkeit nur noch 17 bis 32 mm groß. In hundertstel normaler Salzsäure waren sie 10 bis 20 mm und positiv; mit Kaliumnitrat von der erwähnten Konzentration auch positiv, aber nur wenig größer trotz der großen Unterschiede im Widerstand. Eine zehntel-normale Salzsäure mit zwei Zehntel äquivalent normalem Bariumnitrat gab anfangs gute negative Beladungen, nach einer dreitägigen Ruhe erst positive, dann über null wieder bleibende negative Ausschläge bis 9 mm. Salzsäure in tausendstel normaler Lösung lieferte starke positive Wirkungen, die nach Tagen noch regelmäßig von 65 auf 26 mm herabgingen. War Kaliumnitrat zugegen, so traten etwas kleinere, aber auch positive Effekte auf. Es sah also ganz so aus, als ob im Sinne Billiters ein Umkehrpunkt zwischen zehntel und hundertstel normaler Salzsäure läge. Aus diesem Grunde sollte eine größere Stufenfolge von Verdünnungen der Salzsäure von doppelt normaler Lösung abwärts untersucht werden. Man hätte nun in dieser und allen stärkeren als zehntel normalen Lösungen eine negative Beladung zu erhalten vermuten sollen. Aber zu meiner Überraschung erfuhr die befallene Elektrode in allen diesen Versuchen stets nur positive Beladungen mit großen Effekten, die in einem Falle noch nach vierzehntägiger Beobachtung 60 mm betrugen. Wir haben also wieder die Wirkung der aufladenden H-ionen vor uns. Ja, als ich zur zehntel normalen Lösung selbst zurückkehrte, gelang es mir auf keine Weise, die negative Beladung wiederzugewinnen, wie lange ich auch untersuchte und welche Manipulationen

ich auch mit Elektroden, Spiralen und Lösung vornahm, als Reinigen, Auskochen usw. Dabei mag auf einen besonderen Umstand hingewiesen werden. Vor dem Einfüllen jeder neuen Lösung war die Röhre durch oft wiederholtes Ausspülen mit destilliertem Wasser von der früheren gründlich befreit worden; schließlich mußte dieses abtropfen, so daß eine dünne Schicht Wasser auf allen Innenwänden, auch den Elektroden, haften blieb. Wurde nun unmittelbar nach dem Einfüllen der Salzlösung gemessen, so ergaben sich allerdings sofort äußerst große negative Ausschläge, die aber schon nach acht bis fünfzehn Minuten (= Umdrehungen) auf null sanken und nun in rasch größer werdende positive umschlugen (Fig. 8), die zuweilen sogar noch den nächsten Tag weiter gewachsen

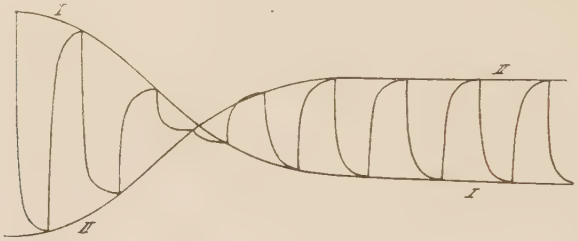

Fig. 8

waren und dann ganz allmählich auf konstante Werte zurückgingen. Wollte man diese allerersten, nur wenige Minuten haltbaren negativen Beladungen der ganzen Erscheinung zugrunde legen, so würde man sich wohl einer großen Täuschung hingeben. Wir haben es dabei offenbar mit dem Ausdruck rasch verschwindender Diffusionsvorgänge zu tun, die für die eigentliche Stromerzeugung durch fallende Teilchen nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein können, da sie diese nur anfangs kurze Zeit verdecken. Dieses Vorkommen haben auch andere Lösungen unter den geschilderten Verhältnissen gezeigt; es steht in naher Beziehung zu einer anderen Beobachtung, von der noch die Rede sein wird.

Chlorkalium in zehntel oder hundertstel normaler Lösung mit oder ohne Kaliumnitrat zeigt dasselbe Verhalten wie die

Salzsäure, d. h. immer positive Ausschläge, nur daß diese durchweg kleiner sind als dort. Hier konnte einmal ein A n - w a c h s e n der Stromstärke besonders gut festgestellt werden.

Die Ausschläge betrugen z. B.

nach einem	Tage	4	bis	2	mm
„ zwei	Tagen	9	„	5	„
„ neun	„	16	„	7	„
„ achtzehn	„	15	„	9	„

oder in einem anderen Falle:

nach einem	Tage	6	bis	3	mm
„ drei	Tagen	22	„	12	„
„ sechs	„	22	„	11	„

Die folgende Tabelle vereinigt die Versuche mit Salzsäure und Chlorkalium.

Tabelle 7.

Silberspiralen zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung		Potential	Beladung
47.	0,1 n HCl,AgCl	sauer	— 0,04 Volt	—
48.	0,1 „ HCl,AgCl 0,2 „ KNO_3	„	— 0,03 „	—
49.	0,01 „ HCl,AgCl	„	+ 0,02 „	+
50.	0,01 „ HCl,AgCl 0,2 „ KNO_3	„	+ 0,02 „	+
51.	0,1 „ HCl,AgCl 0,2 „ $\frac{Ba(NO_3)_2}{2}$	„	— 0,03 „	—
52.	0,001 „ HCl,AgCl	„	+ 0,07 „	+
53.	0,001 „ HCl,AgCl 0,2 „ KNO_3	„	+ 0,08 „	+
54.	2 „ HCl,AgCl	„	— 0,15 „	+
55.	0,5 „ „ „	„	— 0,09 „	+
56.	0,1 „ „ „	„	— 0,04 „	+
57.	0,01 „ „ „	„	+ 0,02 „	+
58.	0,5 „ „ „	„	— 0,09 „	+

Nr.		Lösung		Potential		Beladung
59.	0,1	n KCl,AgCl	neutral	— 0,03	,,	+
60.	0,1 0,2	,, KCl,AgCl ,, KNO_3	,,	— 0,03	,,	+
61.	0,01	,, KCl,AgCl	,,	+ 0,03	,,	+
62.	0,01 0,2	,, KCl,AgCl ,, KNO_3	,,	+ 0,03	,,	+

Aus diesen Angaben ist eine Beziehung zu Billiters Befunden auch wieder nicht ersichtlich. Will man sie dennoch in den ersten Versuchen mit Salzsäure (Nr. 47 bis 53) finden, so muß ich sagen, daß Billiter, wie es scheint, einen eigenen Widerspruch nicht bemerkt haben mag. Er sagt nämlich bei der Besprechung ähnlicher Versuche[32]): „Ich erhielt in KCl-Lösung die Umkehr in etwa 0,02 n Lösung (in Übereinstimmung mit meinen älteren Versuchen), in HCl-Lösung zwischen 0,05 und 0,1 n. Wenn eine Abweichung beider Werte vorliegt, ist sie also sehr gering.“ In der Tat wäre diese Abweichung beider Werte untereinander unbeträchtlich; wenn aber wirklich meinen Ergebnissen Nr. 47 bis 53 eine größere Wahrscheinlichkeit zukäme als den späteren Nr. 54 bis 62, was ich nicht glaube, und die dabei beobachtete Umkehr reell wäre, so würde sie bei einem Silberpotential von etwa — 0,02 Volt für Salzsäure (für Chlorkalium bei etwa +0,02 Volt) liegen. Da Billiters Nullpunkt aber bei +0,12 Volt auftritt, so dürfte diese Abweichung nicht außer Betracht zu lassen sein. Wieso Billiter also die Umkehr bei +0,02 Volt in Übereinstimmung mit seinen älteren Versuchen nennen kann, läßt er an der angeführten Stelle jedenfalls nicht klar erkennen.

Da sich unsere frühere Vermutung, daß die Regeln von Perrin auch bei diesem Vorgang eine wesentliche Rolle spielen dürften, nicht in jedem Einzelfalle, wenn auch im ganzen, bisher zu bestätigen scheint, so gewinnt eine Frage

[32]) J. Billiter: Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 440 (1909).

besonderen Reiz, die aufs engste mit dieser Vermutung zusammengeht, und deren Beantwortung sie vielleicht zutreffen lassen kann. Da die Erscheinungen, wie sie Perrin beobachtet hat, in einem so auffallenden Zusammenhang mit den bis jetzt bekannten Adsorptionsvorgängen stehen, und bei diesen wiederum die Wechselwirkung mit sauren und basischen Farbstoffen so stark ausgeprägt ist, so kann man überlegen, ob nicht auch hier solche Farbstoffe ein ihrem besonderen Wesen entsprechendes Verhalten zeigen werden. Das ist nun wirklich so. Ein Typus saurer Farbstoffe, Eosin, dessen Anion stark adsorbiert wird, gibt in zehntel normaler Lösung (bei einem Silberpotential von — 0,18 Volt) ausgesprochen negative Ausschläge, während man in gesättigter Lösung von Kristallviolett, wo das Kation stark haftet, durchaus positive Effekte erhält (Potential —0,02 Volt). Wir haben nun also, wie erwartet, eine Beziehung der Fallversuche zu den Regeln von Perrin und weiterhin dieser zu den Adsorptionserscheinungen erkannt.

Noch ist zu erwähnen, daß doppelt normale Salpetersäure, die schon stark lösend auf das Silber einwirkt, außerordentlich große negative Ausschläge liefert.

Billiter hatte die Verminderung der Silberionen in seinen Lösungen nicht allein durch Ammoniak, sondern gelegentlich auch durch Cyankalium bewirkt. Aus diesem Grunde und mit dem Wunsche, das Potential des Silbers möglichst weiter als Billiter nach der negativen Seite zu verschieben, habe ich auch Cyankalium in verschiedenen Konzentrationen untersucht und bin auf diesem Wege zu den merkwürdigsten Ergebnissen überhaupt gelangt. In einer zehntel normalen Lösung, in der Silber ein Potential von — 0,80 Volt gegen die gleich null gesetzte Dezinormalelektrode annimmt und tagelang konstant behält, treten sogleich und noch nach Tagen sehr regelmäßige, aber riesige positive Ausschläge von weit über 400 mm auf. Ebenso glatt verlaufen die positiven Ausschläge in der hundertstel normalen Lösung mit dem Potential — 0,66 Volt, nur sind sie nicht so groß, doch nach Tagen immer noch bis 200 mm. Höchst

sonderbar verhielt sich aber die tausendstel normale Lösung, deren sehr unsicheres Potential um — 0,15 Volt in weiten Grenzen schwankt. In dieser Lösung lieferten die Spiralen positive und negative Ausschläge anfangs oft wild durcheinander. Stundenlange Beobachtungen waren zu der Feststellung nötig, daß die negative Beladung entschieden bevorzugt war. Im ganzen konnten Ausschläge zwischen — 780 und + 655 mm erkannt werden. Nachdem diese Unruhe tagelang getobt hatte, wurden regelmäßigere Effekte im Sinne negativer Beladung erhalten, die endlich nach einer Woche auf etwa 75 mm gekommen waren. Überall wo die Ausschläge sehr schwankend oder sehr groß auftraten, wurden stets noch weit größere Zipfel immer im positiven Sinne beobachtet. Die zehntausendstel normale Lösung gab wieder glatt negative Beladung mit regelmäßigen nicht sehr großen Ausschlägen von 15 bis 25 mm. Wir haben also

Tabelle 8.

Silberspiralen zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung			Potential		Beladung
40.	0,1	n	KCN	basisch	— 0,80 Volt	+
41.	0,01	n	,,	,,	— 0,66 ,,	+
42. 45.	0,001	n	,,	,,	— 0,15 ,,	—
43.	0,0001	n	,,	,,	— 0,09 ,,	—

Diese Umkehr ist deshalb auf den ersten Blick so erstaunlich, weil sie an einer Stelle liegt, wo sich sonst der Helmholtz-Ostwaldsche Nullpunkt findet. Ist auch die Entfernung der Potentiale — 0,66 und — 0,15 Volt sehr beträchtlich, im übrigen aber in Übereinstimmung mit den Angaben von Morgan[33]) und von Bodländer und Eberlein[34]), so hat es doch fast den Anschein, als ob wir es hier eher mit einem durch die Beziehung zwischen Lösungs-

[33]) J. L. R. Morgan: Zeitschr. f. physik. Ch. **17**, 526 (1895).
[34]) Bodländer u Eberlein: Zeitschr. f anorg. Ch. **39**, 222 (1904).

druck und osmotischem Drucke geregelten Zeichenwechsel in dem von Billiter auf Grund Nernstscher Anschauungen entwickelten Gedankengange zu tun hätten, als an der von Billiter angenommenen Stelle. In dieses Gebiet der Potentialreihe ist er freilich nicht vorgedrungen, sonst würde er sehr wahrscheinlich die von ihm bei anderen Versuchen[35]) beobachtete „doppelte Umkehr" auch hier erkannt und seine Anschauungen über die fallenden Teilchen diesem wunderlichen Umstand angepaßt haben. Für ihn müßten gerade diese Versuche einwandfreie Geltung haben, da die Lösungen hier durch keinerlei Zusätze, als nur durch Verdünnen, erhalten worden sind. Vielleicht aber hat er tatsächlich, da er bis zu dem Potential von — 0,23 Volt vorgedrungen ist, mit einer etwa tausendstel normalen Lösung von KCN gearbeitet und ebensolche Wahrnehmungen dabei gemacht wie ich, woraus sich dann seine Fußnote ungezwungen erklären ließe, wenn er sagt[36]): „.....so erhielt ich durchwegs übereinstimmende Resultate, mit Ausnahme einiger vorübergehender Abweichungen in Lösungen von Komplexsalzen, die aber immer durch längeres Kurzschließen, Reiben der Elektroden mit den fallenden Silberteilchen unter der Lösung usw. zu eliminieren waren und ihren Grund wohl darin fanden, daß die fallenden Teilchen vorübergehend elektromotorisch anders wirkten wie die Elektroden (Passivität?)." Mag man zu dieser Anmerkung denken, was man will, die wohlerkannten Schwierigkeiten für die Erklärung dieser so verwickelten Erscheinungen werden dadurch nicht überwunden.

Setzen wir voraus, daß unsere Annahme einer Adsorptionsdoppelschicht, einer Beziehung zu den Perrinschen Regeln der Berührungselektrisierung gültig ist, und daß sich dabei Metalle genau wie indifferente Stoffe verhalten, so sollten wir auch erwarten, daß andere Fallkörper als Silberpulver und Silberspiralen unter sonst vergleichbaren Umständen ähnliche Ergebnisse zeitigen. Unter den von Perrin

[35]) J. Billitzer: Zeitschr. f. physik. Ch. **48**, 541—548, (1904).

[36]) Drud. Ann. **11**, 924 (1903).

verwendeten Diaphragmenstoffen ist das violette Chromchlorid einer der gegen Flüssigkeiten am meisten indifferenten. Werden Reduktionsmittel, durch die es glatt zersetzt wird, ausgeschlossen, so hält es sich praktisch unverändert in sauren wie basischen Lösungen. Dieser Stoff konnte also hier zur Prüfung der Erscheinungen als besonders geeignet angesprochen werden. Ich habe eine Reihe der bisherigen Versuche unter Anwendung von etwa ¾ g Chromchloridpulver an Stelle des Silbers als Fallkörper wiederholt und einige weitere dazugenommen und kann vorausschicken, daß die Ergebnisse recht befriedigend waren.

Eine Lösung von Chlorkalium mit Kaliumnitrat gab, wie die Spiralen, positive Beladung. Wurde sie mit Salzsäure angesäuert, so stieg die Stromstärke in gleichem Sinne an, wurde sie mit Kalilauge basisch gemacht, so machte sich eine ebenso starke negative Beladung geltend. Kehrte ich zur sauren Lösung zurück, so erhielt ich wieder positive Ausschläge, und so ließ sich das Spiel fortsetzen. Die Ausschläge waren stets recht deutlich, etwa zwischen 15 bis 20 mm.

In destilliertem Wasser wurde durchweg negative Beladung wahrgenommen.

Silbernitrat gab winzige positive Ausschläge. Mit Salpetersäure versetzt, lieferte die Lösung ebenso geringe negative Beladung. Wurde sie jetzt mit Ammoniak schwach basisch gemacht, so traten sogleich sehr große positive Ausschläge auf, doch zugleich erlitt das Chromchlorid eine Zersetzung, so daß dieser Versuch vorzeitig abgebrochen werden mußte. Wenn jetzt wieder eine mit etwas Ammoniumnitrat versetzte angesäuerte Lösung von Silbernitrat angewandt wurde, konnten zwar sehr kleine, aber doch deutlich positive Beladungen beobachtet werden.

Schön und zuweilen groß waren die Ausschläge bei Salpetersäure, Schwefelsäure und Ammoniak, aber immer negativ, wobei diese Beladungen in den sauren Lösungen stets kleiner beobachtet wurden als in den basischen. Salzsäure lieferte ausgesprochen positive, Kalilauge bedeutende negative Ausschläge (bis 180 mm). Mit Eosin und Kristallviolett wurden

positive Ausschläge erzielt, allerdings war hier ein anderes, mit starker Salzsäure vorbehandeltes Chromchloridpulver zur Anwendung gekommen.

Eine zehntel normale Lösung von Cyankalium ergab genau wie bei den Spiralen riesige positive Ausschläge, konnte aber nur kurze Zeit untersucht werden, da sehr rasch wieder Zersetzung der fallenden Teilchen eintrat.

In der folgenden Tabelle sind die Versuche mit Chromchlorid zusammengestellt. Aus einem später zu erwähnenden Grunde ist jedesmal das Potential des Silbers in diesen Lösungen bezogen auf die Dezinormalelektrode als Nullelektrode mit angegeben.

Tabelle 9.

Chromchlorid ($CrCl_3$) zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung		Potential	Beladung
63.	dest. Wasser			—
64.	0,01 n KCl,AgCl 0,2 „ KNO_3	neutral	+ 0,03 Volt	+
65.	0,01 n KCl,AgCl 0,198 „ KNO_3 0,001 „ HCl	sauer	+ 0,03 „	+
66.	0,01 n KCl,AgCl 0,194 „ KNO_3 0,001 „ KOH	basisch	+ 0,01 „	—
79.	0,1 n HCl,AgCl	sauer	— 0,04 „	+
80.	0,01 n HCl,AgCl	„	+ 0,02 „	+
81.	0,1 n KOH,Ag_2O	basisch	— 0,20 „	—
82.	0,01 n KOH,Ag_2O	„	— 0,15 „	—
67.	0,1 n $AgNO_3$	neutral	+ 0,40 „	+
68.	0,099 n $AgNO_3$ 0,001 „ HNO_3	sauer	+ 0,40 „	—
70.	0,095 n $AgNO_3$ 0,002 „ NH_4NO_3 0,001 „ HNO_3	„	+ 0,40 „	+

Nr.	Lösung		Potential		Beladung
71.	0,1 n HNO_3	sauer	+ 0,12	Volt	—
72.	0,01 n HNO_3	,,	+ 0,07	,,	—
75.	0,091 n NH_4NO_3 0,01 ,, HNO_3	,,	+ 0,11	,,	—
74.	0,1 n NH_4NO Spur NH_4OH	basisch	+ 0,07	,,	—
76.	0,01 n NH_4OH	,,	— 0,10	,,	—
73.	0,1 n NH_4OH	,,	— 0,14	,,	—
77.	0,1 n $\frac{H_2SO_4}{2}$	sauer	+ 0,10	,,	—
78.	0,01 n ,,	,,	+ 0,09	,,	—
92.	0,1 n Eosin		— 0,18	,,	+
93.	gesättigtes Kristallviolett		— 0,02	,,	+

Auch diese Versuche zeigen wieder, daß es nicht immer gelingt, ein einmal erhaltenes Ergebnis (68.) wieder zu gewinnen (70.). Man muß in diesen Fällen allerdings stets vor Augen haben, daß es sich dann immer um ein Gebiet besonders kleiner Ausschläge handelt, so daß von geringsten Beimengungen fremder Stoffe schon eine verhältnismäßig starke Wirkung ausgehen kann. Vielleicht auch erfährt die Oberfläche des Pulvers oder der Elektroden gelegentlich Veränderungen, die nicht ohne weiteres rückgängig gemacht werden können. Meiner Überzeugung nach kommen jedenfalls immer, auch bei Anwendung größter Sorgfalt in der Bereitung der Lösungen, der Auswahl reiner Stoffe, der Einheitlichkeit in der Vorbehandlung der Elektroden, der Art des Einfüllens der Flüssigkeiten in den Apparat, des Ausschlusses von Luftblasen usw. usw., noch Umstände hinzu, die man nicht in der Hand hat.

Vergleicht man aber, davon abgesehen, die Versuche mit Chromchlorid mit den früher durch die Silberspiralen erhaltenen, so wird man die Übereinstimmung der Erscheinungen offensichtlich finden müssen. Auch mit der Erwartung

trifft alles recht gut zusammen, wenn man dazunimmt, daß die negative Beladung immer bevorzugt ist. Doch ist auch hierbei zu sagen, daß stets, wenn wider die Voraussicht in saurer Lösung negative Ausschläge auftreten, sie äußerst klein sind, oft nur Bruchteile eines Millimeters betragen, so daß sie nur bei großer Ruhe in der Umgebung und aller Aufmerksamkeit ihrem Sinne nach erkannt werden können.

Von großem Reiz war es noch, das eigentümliche Verhalten der Cyankaliumlösungen in weiteren Versuchen begreifen zu lernen. Da jedoch Chromchloridpulver für diesen Zweck versagt hatte, mußte auf einen anderen Fallkörper gesonnen werden, der in alkalischem Mittel möglichst wenig angreifbar wäre, aber vor allem auch der großen Neigung des Cyankaliums, Komplexe zu bilden, Widerstand leisten würde. Unter den wenigen in Betracht kommenden Stoffen wurde die gebrannte Kieselsäure gewählt. Nach wiederholtem Auskochen mit konzentrierter Salzsäure, bis keine Reaktion auf Eisen in dieser mehr erkannt wurde, wurde das Pulver vielfach mit destilliertem Wasser ausgewaschen. So vorbereitet, erteilte es in destilliertem Wasser der befallenen Silberelektrode eine nicht unbeträchtliche negative Beladung.

Bevor die Versuche mit Cyankalium in Angriff genommen werden konnten, war es nötig, sich wegen der starken Hydrolyse dieser Lösungen zu vergewissern, wie sich das Kieselsäurepulver beim Fallen in Kalilauge verhielte. Da zeigte sich denn, daß es anfangs sehr große, später noch recht gute negative Ausschläge gab (8 bis 12 mm). Bei den nun gebrauchten Cyankaliumlösungen traten vollkommen dieselben Erscheinungen zutage, wie sie mit den Spiralen beobachtet worden waren, nur daß hier die Ausschläge in den höheren Konzentrationen nicht gar so riesenhaft waren wie dort, immerhin aber noch recht ansehnlich, bis 400 mm. Wieder verläuft in den stärkeren und den schwachen Lösungen alles viel gelassener als gerade in der tausendstel normalen Lösung, wo die über die ganze Skala hinwegschießenden Zipfelausschläge das Beobachtungsbild höchst stürmisch gestalten;

und wieder ist es diese Verdünnung, die einen Zeichenwechsel bedingt. Die Tabelle sagt das Nähere.

Tabelle 10.

Gebrannte Kieselsäure (SiO_2) zwischen Silberelektroden.

Nr.	Lösung		Potential		Beladung
84.	Dest. Wasser				—
85.	0,1 n KOH	basisch	— 0,20	Volt	—
86.	0,1 „ KCN	„	— 0,80	„	+
87.	0,01 „ „	„	— 0,66	„	+
88.	0,001 „ „	„	— 0,15	„	—
89.	0,0001 „ „	„	— 0,09	„	—
90.	0,00001 „ „	„	— 0,01	„	—
91.	0,000001 „ „	„	— 0,02	„	—

Jetzt ist es klar, daß das überraschende Ergebnis eines Zeichenwechsels auch hier in der Nähe des Helmholtzschen Nullpunkts nicht von dem Fallen des Pulvers allein herrühren kann, was man noch bei den Spiralen hätte annehmen können. Vielmehr wirkt das Cyankalium wenigstens in den höheren Konzentrationen im Sinne einer Auflösung des Elektrodenmetalls mit, — was ja auch bei Ausschluß von Sauerstoff, der hier stets zugegen ist, bis zu einem gewissen Grade geschehen müßte —, so daß der durch die fallenden Teilchen erzielte Vorgang grundsätzlich modifiziert werden muß. Ist das aber wirklich so, dann muß sich diese Störung durch die Wahl einer durch Cyankalium unangreifbaren Elektrode ausschalten lassen. Man kann vermuten, daß die ungewöhnliche Größe der Ausschläge allein schon ein Zeichen des chemischen Angriffs auf die Elektrode ist und verringert wird, wenn dieser Einfluß zurücktritt.

Da auch Gold und Platin merklich von Cyankalium gelöst werden, konnte eigentlich nur noch ein Stoff als Elektrodenmaterial in Frage kommen, nämlich Graphit. Die (von Dr. Alb. Lessing, Nürnberg, bezogenen) 1 cm dicken Scheiben aus reinstem Graphit trugen einen ebenso dicken Ansatzstift in der Mitte, der mit einer Messinghülse mit

Klemmschraube versehen war; sonst war in der Anordnung alles wie früher.

Das Pulver von Kieselsäure hatte sich in den stärkeren alkalischen Lösungen ziemlich reichlich gelöst. Um jeden Einwand zu beseitigen, mußte noch auf einen möglichst unangreifbaren Fallkörper Bedacht genommen werden. So verfiel ich auf die Anwendung kleiner Diamanten und Diamantensplitter. Ich konnte diese (2 Karat) in einer Korngröße von 0,5 bis 1 mm in fast wasserklarem Zustande erhalten. Sie wurden mehrmals abwechselnd mit Flußsäure und konzentrierter Salzsäure ausgekocht und mit dieser allein dann noch sieben- oder achtmal, bis kein Eisen mehr nachgewiesen werden konnte; dann gründlich gewaschen.

Wieder wurden Vorversuche mit Kalilauge angestellt. Ich erzielte deutliche, aber recht kleine Ausschläge. Nicht anders nach Sinn und Größe verhielt sich Cyankalium in allen Konzentrationen. Ein schlagender Beweis für die Mitwirkung des Elektrodenmaterials bei den obengedachten Versuchen!

Ich habe mich anderweit überzeugt, daß auch hier sich die fallenden Körperchen wie in allen früheren Versuchen verhalten, positive Beladungen mit Säuren, negative mit Basen geben. Doch sind diese Experimente nicht weit gediehen, da man (was natürlich ohne weiteres für die Cyankaliumversuche gilt) wegen der außerordentlichen Porosität des Graphits in jedem einzelnen Falle wochenlang warten muß, bis sich beide Elektroden, obwohl kurz geschlossen, auf gleiches Potential eingestellt haben.

Die Ergebnisse.

Die Erwartung, daß wir es bei der Stromerzeugung durch fallende Teilchen im allgemeinen mit einer Erscheinung zu tun haben, die denselben Regeln der Berührungselektrisierung gehorcht, wie sie für indifferente Stoffe in Flüssigkeiten durch Perrin erkannt worden sind, hat wegen der dauernden Rücksicht auf die Resultate Billiters und der Langwierigkeit in der Beobachtung aller Einzelversuche nicht in so weitgehendem Maße geprüft werden können, wie es für die restlose Beantwortung dieser Frage wichtig wäre. Weder die Variation der Fallkörper noch der Elektroden ist genügend ausgedehnt worden, insbesondere aber haben Versuche mit mehrwertigen Ionen ganz hintangesetzt werden müssen. Trotz des spärlich vorliegenden Materials ist aber die Erkenntnis gewonnen worden, daß mindestens der erste Grundsatz in den Regeln Perrins, die Abhängigkeit der Beladung des festen Körpers von der Gegenwart von Säuren oder Basen und die Bevorzugung negativer Aufladung auch hier Gültigkeit hat.

Das wird noch anschaulicher, wenn man die Versuche mit positiver Beladung einerseits, die mit negativer andererseits zusammenfaßt. Unter 90 Versuchen haben 41 positive Ausschläge, 49 negative Ausschläge ergeben.

Bei den 41 positiven Beladungen wieder rühren 22 von sauren Lösungen, 7 von basischen, 12 von neutralen Lösungen her (wobei Eosin und Kristallviolett als neutral angenommen sind). Aus den 7 basischen Lösungen, die positive Beladungen liefern, müssen das doppelt normale Ammoniak uud die beiden höheren Konzentrationen von Cyankalium ohne weiteres ausgeschlossen werden, da hierbei sicher ganz andere Vor-

gänge durch Auflösung des Elektrodenmetalls in den Vordergrund treten uud die, die wir eigentlich beobachten wollten, verdecken. Danach bleibt allein das Barytwasser übrig, für das aber wegen der besonderen Wirkung des zweiwertigen Bariumions im Sinne Perrins die Deutung der positiven Beladung schon vorausgenommen ist. Die Reihe der neutralen Lösungen setzt sich aus einwertigen Salzen zusammen, für deren Ionen Perrin einen bestimmten Einfluß auf die Beladung ebenfalls erwiesen hat; insbesondere scheint hier das Kaliumion positiv aufladend zu wirken, wohl auch das Ammoniumion oder der Silberammoniumionenkomplex; bei dem (einzigen) Falle positiver Beladung durch Silbernitrat in neutraler Lösung kann die Wirkung des Schwermetallions auch nicht auffallen. Die Erklärung für das besondere Verhalten des Kristallvioletts, dessen Kation bekanntlich stark adsorbiert wird, ist gleichfalls schon gestreift worden. So bleibt als einzige unvermutete Ausnahme der ganzen positiven Beladungsreihe der eine Versuch mit Eosin und Chromchloridpulver ungeklärt, doch ist schon gesagt worden, daß ihm aus anderen Gründen eine große Sicherheit nicht beigemessen werden kann.

Von den 49 Ergebnissen negativer Beladung kommen allein 27 den basischen Lösungen zu; in 16 Fällen waren saure, in 6 Fällen neutrale Lösungen verwandt worden. Unter den Basen nehmen die stärkeren Cyankaliumlösungen und das 2 n Ammoniak insofern eine besondere Stellung ein, als bei ihnen von dem offenbaren Auflösungsvorgang die unverhältnismäßig größeren Ausschläge herrühren, und wir es an dieser Stelle überhaupt nicht mit der gesuchten Erscheinung zu tun haben.

Was andererseits die Säuren anlangt, so kann man, wenn man will, die negative Beladung durch Schwefelsäure und durch Benzoesäure als einen Fall im Sinne Perrins wegen der besonderen Wirkung der Anionen herausgreifen. Ungewöhnlich bleibt allerdings dann das häufige Verhalten der Salpetersäure, in diesen Konzentrationen negative Ausschläge zu geben, wovon die doppelt normale Säure mit

ihrer lösenden Wirkung auf das Silber von vornherein auszunehmen ist. Auch daß die Salzsäure in den ersten Versuchsreihen negativ belud, ist nicht recht verständlich. Richtiger aber ist es wohl, im Hinblick darauf, daß auch Perrin bei Säuren nicht durchgehends positive Beladung erzielen konnte, hier von jeder Diskussion im einzelnen abzusehen und sich allgemein zu vergegenwärtigen, daß die Neigung zur negativen Beladung stets die größere ist. Ist doch im Gegensatz zu den Säuren bei den basischen Lösungen, wenn man die oben behandelten „Ausnahmen" richtig versteht, keine einzige Abweichung beobachtet worden; alle Lösungen, die Kalilauge, Cyankalium (in kleinen Konzentrationen) und Ammoniak enthielten, haben stets negative Beladungen ergeben, welcher Fallkörper auch angewendet wurde.

Unter den neutralen Lösungen gibt Eosin aus dem schon besprochenen Grunde negative Beladung; vielleicht kann die gleiche Ursache für das völlig neutrale Rhodankalium herangezogen werden, bei dem nach neueren Versuchen mit größter Wahrscheinlichkeit vermutet werden kann, daß sein Anion stark adsorbiert wird.[37]).

Dafür, daß destilliertes Wasser für sich allein stets negative Beladung des festen Körpers ergibt, sind von anderen schon verschiedene Annahmen gemacht worden unter Hinweis auf die hohe Dielektrizitätskonstante, die Auflösung der Glasgefäßwände usw. Ich möchte nicht vergessen zu bemerken, daß das Wasser im Laboratorium nie ganz frei von Ammoniak ist; ist es mir doch gelungen, durch kolorimetrische Messungen mit Nessler'schem Reagens nachzuweisen, daß selbst ein im Laboratorium gut behandeltes, von Kahlbaum bezogenes Leitfähigkeitswasser schließlich auf 30 000 Liter ein Mol NH_3 enthielt. Das würde nach Perrin weitaus genügend sein, um auch hier negative Beladung zu erzeugen. Immerhin würde dieser Umstand nur die negativen Ausschläge bei destilliertem Wasser und

[37]) Noch unveröffentlichte Versuche von Morawitz zeigen, dass Rhodankalium stärker adsorbiert wird (von Kohle) als Chlorkalium.

allenfalls bei den beiden Silbernitratlösungen begreiflich erscheinen lassen, ohne etwas für die allgemeine Neigung zu negativer Beladung auszusagen. — Endlich ist noch auf das gegensätzliche Verhalten der beiden Farbstoffe hinzuweisen. —

Haben wir nun erkannt, daß ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Stromerzeugung durch fallende Teilchen und den Regeln von Perrin bezw. der Adsorption tatsächlich besteht, so fragt es sich doch noch, ob nicht vielleicht eine ebensolche Beziehung zwischen der untersuchten Erscheinung und dem elektrochemischen Potential des Silbers in den jeweilig angewandten Lösungen zu finden ist, wie Billiter sie annimmt. Man muß diese Vermutung auf jeden Fall von vornherein gelten lassen, auch wenn man, oder gerade weil man den Einfluß von Säuren und Basen festgestellt hat, da ja in basischen Lösungen das Potential des Silbers meistens an einer ganz anderen Stelle liegen wird, als in sauren, wenigstens dann, wenn keine Komplexbildung eintritt, und zwar wird in diesen Fällen das Silberpotential in Säuren häufig über, in Basen aber immer unter dem Billiterschen Umkehrpunkte liegen. Der Wert der Versuche mit ammoniakalischen Lösungen hoher Silberionenkonzentration liegt indessen gerade darin, die berührte Erwartung erschüttert zu haben, wie schon aus den Tabellen 1 und 3 hervorgeht. Aber auch im übrigen kann von einer solchen Beziehung nach den anderen Versuchen nicht die Rede sein. Es ist ohne weiteres statthaft, zum Beweise auch diejenigen Versuche heranzuziehen, wo nicht Silberteilchen sondern andere Stoffe durch die Lösung fallen, denn bei der guten Übereinstimmung der Versuche mit Silber als Fallkörper einerseits, und mit Chromchlorid andererseits ist es einstweilen durchaus noch nicht ausgemacht, ob die durch das Niederfallen der Teilchen auf die Elektrode ausgelöste Erscheinung des Galvanometerausschlags lediglich den fallenden Körperchen oder lediglich ihrem Reiben auf der Elektrode oder vielleicht beiden Umständen zuzuschreiben ist. Aus diesem Grunde habe ich bisher stets nur von der

Beladung der befallenen Elektrode gesprochen und nicht — wie es Billiter tut — von der Ladung, die das Teilchen beim Falle durch die Flüssigkeit erfährt, da mir dieser Ausdruck viel mehr eine Hypothese einzuschließen scheint. Aus eben demselben Grunde aber habe ich das Silberpotential in allen Fällen bestimmt.

Ordnet man alle Versuche in der Reihenfolge der Potentiale, die das Silber in den Lösungen jeweils annimmt, so müßte man mit Billiter erwarten, daß über seinem Umkehrpunkte + 0,125 Volt stets die positive, unterhalb desselben stets die negative Beladung auftritt. Daß dies keineswegs der Fall ist, haben wir schon wiederholt gesehen. Indessen könnten ein paar Ausnahmen noch nicht entscheidend sein, um so weniger, als die Potentiale solcher — insbesondere neutraler — Lösungen, die von Anfang an kein Silbersalz enthalten, in ziemlich weiten Grenzen (bis etwa 0,05 Volt) schwanken können. Leichter wird die Beurteilung, wenn man bedenkt, daß unter 20 Lösungen oberhalb von Billiters Punkt mit den Potentialen + 0,40 bis 0,13 Volt allein 13 die negativen Ausschläge gegeben haben, während von dem Silberpotential + 0,12 Volt an bis — 0,20 Volt nicht weniger als 28 von 62 Lösungen eine positive Beladung erzeugten. Daß in diesem Gebiete die negativen Beladungen ohnehin häufig sein müssen, ist nach dem früher Gesagten ja nicht erstaunlich. Die Cyankaliumlösungen mit — 0,66 und — 0,80 Volt und die 4 anderen Lösungen, wo Auflösungs- oder Zersetzungsvorgänge bemerkt worden waren, sind aus dieser Zusammenstellung natürlich wieder ausgeschlossen. Glaubt man aber, diese summarische Darstellung überhaupt nicht gelten lassen zu können, so wird man sich doch der vollkommen einwandfreien Fälle erinnern müssen, wo Ammoniak bei den Potentialen des Silbers zwischen + 0,40 und + 0,35 Volt negative Ausschläge verursachte, während tausendstel normale Salzsäure bei + 0,08 Volt, hundertstel normales Chlorkalium bei + 0,03 Volt, ebenso starke Salzsäure bei + 0,02, Kristallviolett bei — 0,02 Volt, halbnormale Salzsäure bei — 0,09 Volt, doppelt normale bei

— 0,15 Volt und vor allem Barytwasser bei — 0,17 Volt zu positiver Beladung Anlaß gaben. Ich vermag aus diesem Gange der Versuche einen Einfluß des Silberpotentials auf die Beladung nicht zu bejahen.

Aber auch Billiters eigene Befunde ermutigen nicht zu dieser Annahme. In einer ganzen Anzahl seiner Versuchsreihen gibt er selbst an, daß der Zeichenwechsel an der Stelle eingetreten ist, wo er zu ausgesprochen alkalischen Lösungen überging; in anderen macht seine Beschreibung dies sehr wahrscheinlich. So hat Billiter bei der früher schon angeführten Versuchsreihe ausdrücklich gesagt, daß in den letzten fünf Versuchen dieser Meßreihe der Lösung (von Silbernitrat) zur Entfernung von Silberionen $KCl + NH_3$ zugesetzt worden sei. In der zweiten Lösung[38]) hat er KBr $+ NH_3$, in der vierten KCN zugesetzt, doch ist hier nicht ersichtlich, von wo an das geschehen ist. Zu den Versuchen mit fallenden Quecksilbertröpfchen zwischen amalgamierten Goldelektroden bemerkt er[39]): „In den zwei letzten Versuchen beider Messungsreihen enthielt die Lösung KOH." Bei diesen Versuchen beobachtete er aber bei 0,10 und 0,09 (bezw. 0,08) Volt in jeder Meßreihe negative Beladung, während für die anderen Versuche mit Lösungen von $HgNO_3$ oder $Hg(NO_3)_2$ über 0,125 Volt stets positive Beladung verzeichnet ist. Dazu bedenke man aber, daß bei Quecksilbernitrat wegen dessen starker Hydrolyse und Bildung basischer schwerlöslicher Salze ein Potential von etwa 0,33 Volt usw., wie er es angibt, nur erhalten werden kann, wenn Salpetersäure zugegen bezw. durch Hydrolyse entstanden ist, die dann sehr wohl, mindestens bei der Art, wie Billiter beobachtet hat, nämlich in den ersten — sagen wir — 20 Minuten nach mehrtägigem Kurzschluß — wenn nicht überhaupt — positive Beladungen geben wird. Ganz ähnliche Betrachtungen müssen wohl für seine weiteren Versuche mit Quecksilber gelten, wo er Cyankalium zusetzt, ohne nähere Angaben zu machen. Bei Platinpulver zwischen Platinelektroden sagt er

[38]) Drud. Ann. **11**, 924. (1903).
[39]) Drud. Ann. **11**, 926. (1903).

weiter[40]): „In der Lösung H_2O_2 bez. sauer oder alkalisch." Zweifellos hat er auch hier von + 0,11 Volt abwärts die negativen Beladungen in den alkalischen Lösungen erhalten. — So empfinden wir nicht nur bei mehreren von Billiters wichtigsten Versuchsreihen Zweifel an der Existenz seines „Nullpunktes" als solchem, vielmehr geben sie uns die ausgezeichnetste Bestätigung unserer bisherigen Annahme einer Bevorzugung positiver Beladungen in sauren, negativer in basischen Lösungen, und einer Zeichenumkehr mit dem Wechsel der Reaktion.

Aber auch angenommen, in einer Versuchsreihe würde ohne jeden weiteren Zusatz nur die Konzentration eines einzigen Salzes in Lösung geändert, etwa von Silbernitrat, und wir fänden tatsächlich in den höheren Konzentrationen positive Beladung der von Silberteilchen befallenen Elektrode, so würde ein Zeichenwechsel bei weiteren Verdünnungen nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnis doch nichts Befremdendes haben, da ja die Fähigkeit des positiv ladenden Ions mit größerer Verdünnung immer geringer, dagegen die Neigung zu negativer Aufladung, wie sie dem destillierten Wasser entspricht, immer größer werden muß. Unter solchen Umständen wird es auf die Wirksamkeit des positiven Ions ankommen, wann die Umkehr erfolgt. Im Falle des Silbernitrats wird die Umkehr bei + 0,125 Volt durchaus nicht unverständlich sein, da dieses Potential des Silbers gegen die Lösung, bezogen auf die Dezinormalelektrode gleich null, schon einer Verdünnung von ungefähr einer Million Litern pro Mol zukommt. Aber selbst in solchen Meßreihen, wo weder die Verdünnung der Lösung noch ein Reaktionswechsel vorgenommen wird, sondern etwa zwei Salze, Säuren, Basen oder überhaupt zwei wirksame Bestandteile entgegengesetzter Natur in wechselnden Verhältnissen angewendet werden, würde eine solche Umkehr eintreten müssen, und man wird — auf Potentiale bezogen — viele Umkehrpunkte mit solcherlei Kombinationen finden können. Dort, wo Billiter so verfahren ist, und auch in anderen Versuchen sind die Grenzen

[40]) Drud. Ann. **11**, 925. (1903).

der Potentiale, zwischen denen sein „Nullpunkt" eingeschlossen ist, weit genug gesteckt, daß man unsicher sein kann, wo die Umkehr denn eigentlich eintritt. Es ist doch immerhin nicht ausgeschlossen, daß sie in dem einen Falle, wo er sie zwischen + 0,14 und + 0,08 Volt findet, in Wirklichkeit bei vielleicht + 0,09 Volt liegt, in einem anderen Falle, wo er sie zwischen + 0,19 und 0,11 Volt angibt, tatsächlich etwa bei + 0,18 Volt stattfinden mag.

Nun, das betraf seine Versuche mit fallenden Teilchen. Billiter hat indessen ja noch mehrere andere Methoden zur Sicherstellung seines Nullpunkts herangezogen[41]). Doch auch bei diesen lassen sich genau dieselben Bedenken äußern. Auch da sind die Fälle am häufigsten, wo der Zeichenwechsel mit der Änderung der Reaktion der Lösung eintritt. Merkwürdig ist übrigens, daß in der ersten Methode der Ablenkung aufgehängter Platindrähtchen einmal die Umkehr zwischen + 0,149 und + 0,146 Volt in Alkohol-Wasser-Gemischen gefunden worden ist. Diese anderen Methoden Billiters sind wohl alle nachgeprüft worden, doch ist eine Übereinstimmung der dabei erhaltenen Ergebnisse mit denen Billiters fast in keinem Falle erreicht worden. Ich selbst habe noch sein siebentes Verfahren, Elektrolytlösungen über eine Quecksilberelektrode hinwegströmen zu lassen, während die andere jeweils in der nämlichen Lösung unbeströmt ruht, einer Nachprüfung unterzogen, ohne für Billiter befriedigende Resultate erhalten zu haben, die zudem so wenig eindeutig sind, daß ihre ausführlichere Veröffentlichung kein Interesse bieten würde.

Kurz, man darf nach alledem wohl sagen, daß der von Billiter erkannte absolute Nullpunkt des Potentials als solcher imaginär ist.

Über die Größe der Ausschläge ist auf den früheren Seiten mit gutem Grunde nur wenig gesagt worden. Denn sind diese Stromstärken schon deswegen nicht vergleichbar, weil bei stets gleichbleibendem äußeren Widerstande die so verschiedenen Flüssigkeitswiderstände nicht in Rechnung ge-

[41]) Drud. Ann. **11**, 906 bis 921. (1903).

zogen worden sind, so können sie auch wegen der großen Unterschiede in der Erreichung konstanter Verhältnisse nur schwer in Beziehung zueinander gesetzt werden. Ich wage deshalb nicht, mich der Weise Billiters anzuschließen, der aus seinen Daten quantitative Gesetzmäßigkeiten herzuleiten vermag, wenn es auch sein mag, daß er im großen ganzen wohl das Richtige damit getroffen hat. Nimmt man nur Rücksicht auf seinen Umkehrpunkt in der Potentialreihe bei + 0,125 Volt, so ist jedenfalls zu sagen, daß ich seine Angabe, daß in dessen nächster Nähe die kleinsten Ausschläge erhalten werden[42]), nicht bestätigen kann. Vielmehr sind, was nach allem früher Gesagten erwartet werden kann, an dieser Stelle oft recht beträchtliche Ausschläge beobachtet worden, an weit abliegenden Punkten dagegen zuweilen äußerst geringe. Das Potential kommt als Ursache des Zeichenwechsels eben gar nicht in Betracht.

Ganz etwas anderes ist es nun, wenn man ohne jene hervorragende Beachtung des Potentials zwischen Metall und Flüssigkeit die Lösungen in solche Reihen einordnet, wie sie etwa in wachsender Verdünnung eines Metallsalzes durch Wasser oder einer Säure durch eine Base usw. dargestellt werden können, und nun an einer beliebigen Stelle — also warum nicht auch an der von Billiter angenommenen? — eine Zeichenumkehr findet. Dann wird man allerdings zweifellos in unmittelbarer Nähe dieser Umkehr auf beiden Seiten derselben die kleinsten Ausschläge finden müssen[42]), da wir es auch dort in Übereinstimmung mit unseren bisherigen Anschauungen mit einem elektrischen Neutralpunkt zu tun haben, an dem die Doppelschicht verschwindet, der sich also dadurch auszeichnet, daß in einer Nulllösung alle Ionen, gleichviel welches Zeichens, praktisch gleich stark adsorbiert werden; das kommt aber darauf hinaus, daß sie garnicht adsorbiert werden. Eine Adsorptionsdoppelschicht kann dann nicht bestehen, also auch keine elektrischen Effekte verursachen. Dieser Neutralpunkt muß nur weder mit einem bestimmten Punkte der Potentialreihe noch ent-

[42]) Drud. Ann. **11**, 955. (1903).

schieden mit dem chemischen Neutralitätspunkte zusammenfallen, was beides aus der Arbeit Perrins auch gar nicht gefolgert werden kann.

Unter den Beobachtungen, die die Größe der Ausschläge betreffen, seien zunächst zwei gegensätzliche besonders angemerkt. In den weitaus meisten Fällen hat es sich um mäßige Wirkungen gehandelt, vorausgesetzt, daß die Beobachtungen lange genug gedauert hatten, so daß die Konstanz wenigstens nahezu erreicht war. Stromstärken von rund 10^{-8} bis 5×10^{-7} Amp. sind da die Regel gewesen. Das sind alle die Versuche, die wir zu einer Deutung im Sinne von Perrin herangezogen haben.

Unbeabsichtigt sind aber einige Versuche unterlaufen, die offenbar ganz andere Erscheinungen zum Ausdruck bringen, bei denen die Wirkungen auf das Galvanometer von ganz anderem Ausmaß waren. Da handelte es sich um Ausschläge, die dauernd über die ganze Skala und darüber hinaus gingen, um Ströme, die bleibend von der Größenordnung von 2 bis 4×10^{-6} Amp. und weit darüber hinaus waren. Es sind die Fälle, wo doppelt normale Salpetersäure, doppelt normales Ammoniak, zehntel, hundertstel und sogar tausendstel normales Cyankalium die Vermutung aufkommen ließen, und später den Beweis erbrachten, daß Auflösungsvorgänge der Silberteilchen und -Elektroden am Werk seien. In allen diesen, wenn auch wenigen Fällen ist das Gegenteil des erwarteten Beladungssinnes eingetroffen. Die Salpetersäure, die zwanzig Minuten lang Ausschläge von über einem Meter (10^{-5} Amp.) ergab und danach aufgegeben werden mußte, lieferte negative, die basisch reagierenden Lösungen positive Beladung. Dieser Gegensatz mag auffallend sein, doch ist zunächst das Versuchsmaterial viel zu gering, um eine Erklärung im Sinne eines solchen Gegensatzes zu gestatten. Wir haben es eben hier zwar auch noch mit reibungselektrischen Wirkungen zu tun, aber wegen der Auflösung des Elektrodenmaterials kommt eine ganz neue Erscheinung hinzu, die grundsätzlich etwas anderes darstellt und mit unserer Adsorptionsdoppelschicht wohl nicht in Verbindung

gebracht werden kann. Den reibungselektrischen Wirkungen lagern sich sehr wahrscheinlich elektromotorische Effekte über.

Die große Mannigfaltigkeit, die uns die Versuche mit fallenden Teilchen zeigen, ist durch das bisher besprochene noch keineswegs erschöpft. Unter allen Beobachtungen, die noch besondere Beachtung verdienen, und doch in diesem Zusammenhange nicht alle dargestellt werden können, ist noch einer zu gedenken, die schon flüchtig erwähnt wurde. So gewaltige Ausschläge, wie die auflösenden Mittel ergaben, sind nämlich noch bei anderer Gelegenheit erzielt worden, sind aber von anderer Bedeutung. Ich sagte früher, daß sie auftraten, sobald eine neue Lösung in den Apparat eingefüllt war, dem vorher an den Innenwänden und Elektroden noch dünne Schichten destillierten Wassers anhafteten, und daß diese Ausschläge bei weiteren Umdrehungen langsam kleiner und hierauf konstant wurden, oder aber rasch abnahmen, um dann den Sinn zu wechseln. Eine verwandte Erscheinung ist bemerkt worden, wenn bei Erledigung eines Versuches der Apparat von der darin befindlichen Lösung entleert und zum Zwecke der Ausspülung mit destilliertem Wasser gefüllt wurde. Sofort angestellte Versuche lieferten außerordentlich große Ausschläge, die rasch zurückgingen. Nun ist so verfahren worden, daß diese Beobachtungen der Ausschläge nach 6 bis 10 Umdrehungen, also ebensovielen Minuten, abgebrochen wurden, das destillierte Wasser durch frisches ersetzt und abermals auf diese Weise untersucht wurde, und so fortgesetzt, bis eine Reihe von Versuchen ein anschauliches Bild der Erscheinungen ergab. Dieses Bild entsprach immer und sehr durchsichtig den Erwartungen, die man nach den bisherigen Versuchen hegen konnte. Das mögen die folgenden Beispiele erläutern helfen.

Der letzte Ausschlag in Versuch 66 mit 0,001 n KOH + 0,01 n KCl + 0,194 n KNO_3 betrug — 14 mm; nun gab das

1. dest. Wasser — 135 bis 66 mm
2. ,, ,, — 20 ,, 16 ,,
3. ,, ,, — 15 ,, 13 ,,

nach 64 Stunden:			—	3	„ 1	„
	4.	dest. Wasser	—	8	„ 6	„
	5.	„ „	—	10	„ 8	„
nach 3 Stunden:			—	7	„ 4	„

Nach Versuch 85, wo der letzte Ausschlag in 0,1 n KOH — 12 mm war, lieferte das

	1.	dest. Wasser	—	400	bis 67	mm
	2.	„ „	—	153	„ 106	„
	3.	„ „	—	122	„ 60	„
nach 2 Stunden:			—	50	„ 22	„
	4.	„ „	—	65	„ 23	„
	5.	„ „	—	45	„ 27	„

Oder war der letzte Ausschlag in 0,5 n HCl, AgCl (Versuch 58) + 119 mm gewesen, so erhielt ich mit dem

	1.	dest. Wasser	+	>600		mm
nach 4½ Stunden:			+	211	bis 68	mm
	2.	„ „	+	17	„ 12	„
nach 19 Stunden:			+	24	„ 13	„
	3.	„ „	+	10	„ 9	„
nach 28 Stunden:			+	14	„ 9	„

0,1 n KCl, AgCl + 0,2 n KNO_3 (Versuch 60) hatte zuletzt + 11 mm geliefert; danach gab das

	1.	dest. Wasser	+	316	bis 211	mm
	2.	„ „	+	45	„ 40	„
	3.	„ „	+	39	„ 33	„
nach 25 Stunden:			+	18	„ 10	„
	4.	„ „	+	8	„ 4	„
	5.	„ „	+	5	„ 4	„

Endlich sei noch ein Fall mit sehr frühem Zeichenwechsel erwähnt. Versuch 70: 0,001 n HNO_3 + 0,095 n $AgNO_3$ + 0,002 n NH_4NO_3: letzter Ausschlag + 1,6 mm.

	1.	dest. Wasser	+	27	bis 1	mm
	2.	„ „	+	14	„ 0	„
			—	0	„ 1	„
nach 18 Stunden:			—	19	„ 3	„
	3.	„ „	—	15	„ 9	„

Solcher Beobachtungen mit destilliertem Spülwasser sind 21 angestellt worden. In 19 Fällen davon waren die ersten Ausschläge, wie die hier angeführten Beispiele zeigen, stets gleichsinnig mit denen der vorher angewandten Lösung. Die beiden Ausnahmen kommen den Versuchen zu, wo „lösende Mittel", nämlich 2 n HNO_3 und 0,1 n KCN, in Verwendung waren; das ist jedoch nicht auffallend, da die hierauf mit destilliertem Wasser angestellten Versuche einer verdünnten Lösung derselben entsprechen. Man kann annehmen, daß nach genügendem Abtropfen der Lösung aus dem Apparat sicher nicht mehr wie insgesamt 2 ccm davon den Innenwänden noch anhaften. Da der Apparat 200 ccm faßt, so würde mit dem ersten destillierten Wasser, wenn man annehmen wollte, daß sich alles sehr rasch ins Gleichgewicht setzt, was am ehesten für die Oberflächen, also auch für die Elektroden, zutreffen würde, eine hundertfach verdünnte Lösung entstehen. Aus den Beispielen sieht man schon, daß dieser Ausgleich keineswegs so rasch vor sich geht, wenn man für jedes Wasser einen Aufenthalt von acht Minuten im Apparat ansetzt. Wir müssen also Vorgänge dafür beachten, die mit ähnlich geringer Geschwindigkeit verlaufen, und zu solchen gehört hier in erster Linie die Diffusion. Es handelt sich um nichts anderes als ein Abdiffundieren der die Ladung bewirkenden Ionen von den fallenden Teilchen und den Elektroden in die Flüssigkeit hinein. Das Umgekehrte, ein Hindiffundieren aus der Flüssigkeit auf diese Oberflächen, findet dann statt, wenn eine neue Lösung auf die noch mit destilliertem Wasser bedeckten Flächen des Apparates und der Teilchen gebracht wird. Diese Konzentrationsunterschiede in unmittelbarer Nähe der Teilchen und Elektroden sind in beiden Fällen die Ursache der großen Ausschläge am Beginn der Umkehrungen, Ausschläge, die ganz in die Größenordnung der bekannten Flüssigkeitspotentialdifferenzen fallen. Ihr Sinn muß in beiden Fällen nicht der gleiche und nicht der entgegengesetzte sein; besonders im zweiten Falle wird er sich am wenigsten leicht voraussagen lassen. Es kommt dabei nicht allein auf die Kombination der Ionen

untereinander, sondern auch auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit an, und die einmal bewirkte Einstellung kann gegebenenfalls durch nachwandernde stärker adsorbierbare Ionen von entgegengesetztem Zeichen noch immer geändert werden. Das trifft zwar auch für den ersten Fall, wo destilliertes Wasser nach Ausfluß der Lösung aufgenommen wird, noch zu, doch werden hier die Verhältnisse ungleich häufigere Regelmäßigkeit aufweisen müssen, ganz in Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Im Einklang mit unserer Annahme steht auch die Tatsache, daß die ersten Ausschläge mit destilliertem Wasser stets um so größer sind, je größer die letzten mit der Lösung erhaltenen waren, wie es die Beispiele zeigen. Denn wir setzen voraus, daß die Größe dieser letzten Lösungsausschläge, die wenigstens annähernd konstante Verhältnisse darstellen, eine Funktion der (durch die an den fallenden Teilchen und Elektroden anhaftenden Ionen) gebildeten Mengen elektrischer Ladungen ist. Je größer diese Menge elektrischer Ladungen oder im besonderen Falle, je größer die Menge anhaftender Ionen ist, um so größer muß deren Potentialsprung gegen das erste destillierte Wasser sein; diese Potentialdifferenz wird weiter um so kleiner, je mehr von diesen Ionen schließlich wegdiffundieren.

Dementsprechend vermögen nicht alle Erscheinungen aus der Diffusion allein erklärt zu werden, durch die wir zunächst nur die außergewöhnlich großen Ausschläge am Anfange einer Versuchsreihe, sei es mit destilliertem Wasser nach der Versuchslösung, sei es umgekehrt, begriffen haben. Es kommen noch die Umstände hinzu, die aus den Verteilungsgesetzen der Adsorption hergeleitet werden können[43]).

Nach den mit allen Vorsichtsmaßregeln angestellten Versuchen zur Beantwortung der Frage, welche Beladung das destillierte Wasser allein auf die sorgfältig vorbehandelten fünf Fallkörper: Silberpulver, -Spiralen, Chromchlorid, Kieselsäure und Diamanten liefert, ist wie erwähnt in allen Fällen negative Beladung erkannt worden. Demgemäß war diese

[43]) Freundlich: Kapillarchemie, Leipzig 1909.

auch immer bevorzugt, sogar unter Umständen in sauren Lösungen, und oftmals sind innerhalb einer Beobachtungsreihe Zeichenwechsel in dieser Richtung eingetreten. Danach muß es auf den ersten Blick überraschen, daß in vielen Fällen, und auch in den oben angeführten Beispielen, wo das destillierte Wasser als Nachfolger einer Lösung positive Beladung ergab, noch beim fünften und sechsten Male, also nach einer Zeit von wenigstens vierzig bis sechzig Minuten, positive Ladung gefunden wurde. Da die Diffusion in einem Wasser nach etwa sechs bis acht Minuten als beendigt angesehen werden konnte, denn nach dieser Zeit begannen die Ausschläge konstant zu werden, so kann man schätzen, daß bei vorhergehender Anwendung einer zehntel normalen Lösung das fünfte destillierte Wasser eine Lösung von nur noch ungefähr 10^{-11} Molen im Liter darstellen kann. Das ist eine Konzentration, bei der man unter reinen Bedingungen ausschließlich negative Beladung erwarten müßte. Wenn trotzdem noch positive Beladung beobachtet wird, so entspricht das ganz dem, was man bei Adsorptionsversuchen gefunden hat. Der adsorbierte Stoff. hier das adsorbierte Ion, haftet äußerst fest an dem Adsorbens und ist durch wiederholtes Auswaschen nur sehr schwierig, unter Umständen gar nicht dadurch allein zu entfernen. Das ist genau die gleiche Erfahrung, die Perrin[44]) bei seinen Versuchen der Elektroendosmose gemacht hat, wenn er bemüht war, seine Diaphragmen oberflächlich rein zu bekommen. Wir haben es auch in unserem Falle neben der Diffusion mit gut erkennbaren Adsorptionsvorgängen zu tun; das heißt im letzten Grunde wieder mit denselben Vorgängen und Regeln, wie sie Perrin gefunden hat, der übrigens der Adsorption mit keinem Worte gedenkt. Daraus ergibt sich aber, wie ja die Beispiele zeigen, daß es meist mit einem fünf- bis sechsmaligen Ausspülen des Apparates von je acht Minuten allein nicht getan ist, bis endlich der Zeichenwechsel eintritt. Man muß das Waschwasser viel länger im Apparat belassen und

[44]) Jean Perrin, Journ. de Ch. Phys. **2**, 616 ff., 621 ff., 648 ff. (1904).

auch viele Male mehr durch neues ersetzen, vielleicht auch in besonders hartnäckigen Fällen ein Mittel einführen, das die positive Ladung unter allen Umständen aufhebt (verdünnte Base, Alkohol), und abermals häufig ausspülen.

In ähnlicher Weise — durch Diffusion und Adsorption — dürfte auch die Beobachtung zu erklären sein, daß jedesmal, wenn der ganze Apparat, die Teilchen mit der Lösung oder dem destillierten Wasser, längere Zeit geruht haben, die Ausschläge zunächst wieder, sei es größer, sie es kleiner als die folgenden, ja zuweilen als die vorhergenden, sind, ein Spiel, das sich während des ganzen Versuchs mit einer Flüssigkeit in gleichem Sinne wiederholt. Sehr wahrscheinlich wird während des Ruhezustandes in der nächsten Umgebung von Teilchen und Elektroden — gleichviel wodurch — eine geringe Konzentrationsänderung erzeugt, die sich bei den nun folgenden Umdrehungen in der abweichenden Größe der Ausschläge zu erkennen gibt.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen mag endlich noch erwähnt sein, daß in allen Fällen die ersten vier Ausschläge jeder neuen Umdrehungsreihe einer Lösung gänzlich außer Betracht gelassen worden sind, da mindestens die ersten beiden — vielleicht wieder aus der eben gedachten Ursache — oftmals nach Sinn und Größe völlig aus dem Rahmen der übrigen herausfielen. Das geschah immer dann, wenn der Fallkörper während längerer Zeit auf einer der Elektroden geruht hatte. — Lag er mitten in der Röhre, und fiel er bei der ersten Umdrehung von da durch den halben Fallraum, so war dieser erste Ausschlag stets genau halb so groß als der zweite.

Theoretische Betrachtungen.

In dem eben abgeschlossenen Teile sind nach Möglichkeit diejenigen Folgerungen gezogen worden, die sich aus den Betrachtungen der Versuche im allgemeinen unmittelbar ergeben. Eine tiefer gehende Deutung für dieselben zu finden, soll im folgenden versucht werden. Da ziemt es sich, nochmals auf die Ergebnisse Billiters und seine Theorie zurückzugreifen.

Wir haben gesehen, welche Einflüsse es sind, die das Zeichen in der Stromerzeugung durch fallende Teilchen bestimmen, und können hinzufügen, daß Billiter mit den Vorversuchen zu seiner ersten Methode[45]) unter Anwendung von Platin zu Resultaten gelangt ist, die beinahe wörtlich mit denen übereinstimmen, die Perrin bei der Elektroendosmose mit nichtmetallischen Diaphragmen erhalten hat[46]). Billiter zog den Schluß, daß das Platin sich wie eine Sauerstoff- oder Wasserstoffelektrode verhalten müßte, und führte unter dieser Voraussetzung weitere Versuche mit Platin, Gold und Palladium nach dieser und anderen Methoden aus, so auch nach der Methode mit fallenden Teilchen, indem er immer diese Voraussetzung beibehielt. Daraus ergab sich die Notwendigkeit des Reaktionswechsels, und so mußte auch der Zeichenwechsel an der bekannten Stelle auftreten. Nach den in dieser Arbeit besprochenen Versuchen ist es deutlich, daß sich fallende Metallteilchen ganz genau so wie fallende „indifferente" Stoffe verhalten. Billiter aber nimmt eine elektromotorische Wirksamkeit der Fallkörper

[45]) Drud. Ann. **11**, 906 (1903).

[46]) Journ de Ch. phys. **2**, 619 bis 620 (1904).

in Anspruch. Seine beim Silber entwickelte Theorie kann man noch auf die edelsten Metalle in dem gedachten Sinne übertragen. Bei indifferenten Stoffen ist das schwer möglich. Wie man aber auch immer seine Auffassung drehen und wenden mag, für ihn muß stets ein enger eindeutiger Zusammenhang zwischen dem elektrolytischen Potential und den Fallversuchen existieren. Unsere Ergebnisse (S. 71 bis 75) zeigen zwingend, daß ein solcher Zusammenhang nicht besteht. Die Theorie Billiters, die am Anfange der Arbeit zitiert wurde, wird dadurch ganz hinfällig. Die Nernstsche Doppelschicht kommt in seinen Fallversuchen überhaupt nicht ins Spiel, und es sind gute Gründe zu der Annahme vorhanden, daß sie auch bei den übrigen Methoden, wo er die Umkehr bei + 0,125 Volt gefunden hat, keine Rolle spielt. Alle Ergebnisse haben uns dagegen bestätigt, daß nur eine Adsorptionsdoppelschicht und ihre Veränderungen die elektrischen Wirkungen hier bedingt. Auf die Resultate bei lösenden Flüssigkeiten wollen wir jetzt besonders eingehen.

Es ist da zunächst jedenfalls erstaunlich, daß eine Reihe von Cyankaliumlösungen mit wachsender Verdünnung einen Zeichenwechsel an der Stelle liefert, wo sonst der Helmholtz-Ostwaldsche Nullpunkt des Potentials gefunden worden ist, der hier zwar wegen der Gegenwart von Sauerstoff der Festlegung durch Palmaer gegenüber[47]) verschoben sein mag, aber jedenfalls zwischen — 0,66 und — 0,15 Volt liegen müßte. Diese Erscheinung ist darum so beachtenswert, weil ich nicht nur bei dieser Untersuchung mit Cyankalium, Silber und grundverschiedenen Fallkörpern — wie später näher zu erörtern sein wird, kommt hier nur das Elektrodenmetall als wirksam in Betracht, nicht die fallenden Teilchen! — zweimal genau die gleichen Ergebnisse erhalten habe, sondern weil ich auch bei der früher schon erwähnten Methode des Überströmens einer Quecksilberelektrode durch einen Elektrolyten, während dieser über der anderen ruht, mit Cyankaliumlösungen eine buchstäblich vollkommene

[47]) Wilh. Palmaer: Zeitschr. f. physik. Ch. **59**, 162 (1907).

Übereinstimmung mit jenen Befunden beobachtet habe[48]). (Hierbei hatte Billiter[49]) den Helmholtzschen Nullpunkt nicht bemerkt.)

Man wird sich fragen müssen, ob und inwieweit dieses Ergebnis mit dem bei einer naheliegenden und wohlbekannten anderen Erscheinung verglichen werden kann: mit der Tropfelektrode. Bei dieser handelt es sich doch auch um „fallende Teilchen" und die durch sie erzeugten Ströme. Auch da haben wir es mit einem gut untersuchten Ionentransport durch die fallenden Tröpfchen von oben nach unten in der Flüssigkeit zu tun[50]). Nun, es ist ohne weiteres klar, daß der Vergleich nicht sehr viel weiter geht. In der Tropfelektrode ist ja durch das Abtropfen eine ununterbrochen frisch sich bildende Metalloberfläche verwirklicht, wo sich jedes neue Tröpfchen augenblicklich mit der Flüssigkeit durch Ionenaufnahme oder -Abgabe in das elektrische Gleichgewicht setzen muß, von den Vorgängen infolge des Fallens ganz abgesehen. In unserem Falle sind stets dieselben Teilchen vorhanden, die sich einmal in dieser, einmal in jener Richtung durch die Flüssigkeit bewegen. Allerdings wird man auch hier bei der zu betrachtenden starken Auflösungswirkung auf das Elektrodenmetall in gewissem Sinne von einer fortdauernd neugebildeten Metalloberfläche reden müssen, mit der die Teilchen eine Zeit lang in Berührung bleiben, die so dem elektrischen Einfluß der sie unmittelbar gemeinsam umgebenden Flüssigkeitsschicht ausgesetzt sind, einen Einfluß, den sie ihrerseits beim Fallen auf die andere Elektrode zur Geltung bringen werden. Wie das geschieht, ist nicht eindeutig. Denn bei den Tropfelektrode werden die fallenden Tröpfchen bei ihrem Zusammentreffen mit der unteren Elektrode samt der Ladung, die sie inzwischen angenommen hatten, von dem flüssigen Metall einfach verschluckt, und dieses lädt sich in gleichem Sinne wie die niederfallenden Teilchen. Anders bei unserem festen Silber. Da lagern sich die Teilchen nur

[48]) Freundlich u. Mäkelt: Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 165. (1909).
[49]) Billitzer: Zeitschr. f. phys. Ch. **48**, 544. (1904).
[50]) Palmaer: Zeitschr. f. phys. Ch. **28**, 257—279. (1899).

der Elektrode auf, wir müssen annehmen, daß zwischen beiden ein Raum bleibt, der mit Flüssigkeit ausgefüllt ist, und es könnte zunächst fraglich bleiben, ob die Teilchen ihre Ladung so einfach an die befallene Elektrode abgeben. Dazu kommt aber eine noch besonders zu bedenkende Abweichung gegen die Tropfelektrode. Dort laden sich Tröpfchen und untere Elektrode in den höheren Konzentrationen des Cyankaliums negativ, in den niederen positiv. Hier aber ist es gerade umgekehrt: die befallene Silberelektrode lädt sich positiv in den höheren KCN-Konzentrationen, und bei größerer Verdünnung negativ.

Ist der Vergleich mit der Tropfelektrode also nicht sehr ergiebig, so wird man für diese doch eine Betrachtung gelten lassen können, die wir aus unseren Beobachtungen herleiten. Der Vorgang beim tropfenden Quecksilber ist zwar im wesentlichen ein elektromotorischer, trotzdem wird man annehmen können, daß die von uns erkannten Regeln der Stromerzeugung durch fallende Teilchen auch dort eine gewisse Rolle spielen werden. Sind diese Erscheinungen vielleicht auch vielfach bei der Tropfelektrode durch andere, kräftigere verdeckt, so werden sie dann mehr hervortreten, wenn eine anscheinend nur geringfügige Änderung der Versuchsbedingungen platzgreift, wie etwa eine Vergrößerung des Fallraums, eine andere Zusammensetzung der Lösung und dergleichen. Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß viele Abweichungen, die bei den Resultaten mit der Tropfelektrode schon beobachtet sind und trotz Palmaers vorzüglichen Übereinstimmungen[51]) noch immer beobachtet werden[52]), einem solchen Umstande zuzuschreiben sind.

Kann man einerseits auf Grund unserer Beobachtungen gewisse Bedenken gegen die Ergebnisse der Tropfelektrode erheben, so machen doch andererseits sowohl der Umstand, daß auch mit anderen lösenden Flüssigkeiten (HNO_3, NH_3) beim Falle der Teilchen auf Silberelektroden eine Umkehr

---

[51]) Zeitschr. f. phys. Ch. **59**, 162 ff. (1907).

[52]) Z. B. Smith u. Moss, Phil. Mag. (VI), **15**, 478—497 (1908).

wie beim Cyankalium vorkommt, als auch die darüber angestellten Überlegungen, diese Umkehr in Cyankaliumlösung als Anzeichen für einen Nullpunkt des elektrolytischen Potentials sehr unwahrscheinlich.

Was zunächst die Stromerzeugung durch fallende Teilchen anlangt, wenn wir einen chemischen Angriff des Fallkörpers und der Elektroden durch die Lösung ausschließen, so stelle ich mir den Vorgang in Ergänzung zu dem früher (S. 15 ff.) über die Doppelschichten Gesagten und in Anlehnung an die Ideen von Helmholtz[53]), Perrin[54]) und Dorn[55]) so vor:

Der Fallkörper (jeder seiner Teile) ist unmittelbar an seiner Oberfläche z. B. in einer basischen Lösung umgeben mit einer Schicht von Hydroxylionen, die infolge von Adsorption entsprechend der Konzentration der Lösung als recht fest anliegend angenommen werden sollen, — die eine Seite der Doppelschicht (auch bei Metallen neben der unberührten Nernstschen). Die andere Seite in gewisser, außerordentlich geringer Entfernung wird von beliebigen positiven Ionen gebildet. Was für den Fallkörper gilt, trifft genau so für alle Oberflächen zu, besonders auch für die Elektroden. Nun fällt der Körper. Eine Verschiebung der beiden Schichten gegeneinander findet wie bei den Strömungsströmen, der Elektroendosmose usw. statt. Die Bindung zwischen der adsorbierten negativen Schicht und der positiven Ionenschicht ist relativ locker. Ähnlich, wie die Dinge bei der Diffusionskette liegen, können wir uns denken, daß das negativ geladene Teilchen, welches als mehrwertiges Ion betrachtet werden kann, positive Ionen beim Fallen nach sich zieht. Die Entfernung zwischen beiden vergrößert sich mit der Fallgeschwindigkeit, und je größer diese ist, desto größer ist sozusagen die Wanderungsgeschwindigkeit unseres die Rolle eines hochwertigen Ions spielenden Teilchens und desto größer die Potentialdifferenz. Wir kommen also auf

[53]) loc. cit.

[54]) Journ. Ch. Ph. **2**, 635 (1904).

[55]) Wied. Ann. **10**, 70—73. (1880)

die Annahme Dorns zurück, wonach die zur Erzeugung dieser Ströme geleistete Arbeit durch die Schwerkraft geliefert wird. Danach ist aber einleuchtend, daß die Potentialdifferenz proportional dem Logarithmus der Fallhöhe anwächst.

Ein gröberes Teilchen (Spirale), das rascher fällt als ein feines Pulver, wird a priori eine größere Potentialdifferenz erzeugen müssen, aber die Dinge werden dadurch kompliziert, daß beim Pulver der größere Oberflächeneffekt hinzukommt und seinerseits eine höhere Potentialdifferenz hervorrufen kann. Diese ist natürlich weiter noch von der Temperatur abhängig. Den experimentellen Nachweis dafür hat Billiter erbracht[56]).

Die gleichen Betrachtungen gelten — nur im umgekehrten Sinne — wenn der Fallkörper in einer sauren Lösung durch Adsorption von Wasserstoffionen positiv geladen ist. Wie leicht ersichtlich ist, finden sie weiter Anwendung auf alle beliebigen adsorbierten Ionen, und so läßt der durch den Galvanometerausschlag erkennbare Ladungssinn des Teilchens in der Tat einen Rückschluß auf die Adsorption zu, ganz so, wie es Perrin bei der Elektroendosmose gefunden hat.

Zu diesen Überlegungen kommt noch eine wesentliche hinzu. So, wie wir die Vorgänge eben beschrieben haben, verlaufen sie, wie ich glaube, zwar tatsächlich, werden aber dann nicht ganz rein erkannt, wenn — wie es hier stets der Fall war — der Fallkörper auf die Elektrode auffällt; denn dabei findet eine Erscheinung statt, von der noch nicht genug berichtet worden ist. Ich sagte, daß die Adsorptionsdoppelschicht auf allen Oberflächen, auch auf den Elektroden, vorkommt. Trifft nun der Fallkörper die Elektrode, so bewirkt er eine Verschiebung der die positive Schicht (in obigem Beispiele) auf der Elektrode bildenden Ionen ganz im Sinne von Strömungsströmen; der dadurch hervorgerufene Effekt muß ganz der nämliche sein, wie beim Falle der Teilchen selbst, vorausgesetzt allerdings, daß die Doppel-

[56]) Drud. Ann. **11**, 950. (1903).

schicht in beiden Fällen von der gleichen Art ist. Dieser Effekt wird also zugleich beobachtet. Schon Billiter[57]) hat beide Erscheinungen experimentell auseinander zu halten gewußt, wie wir S. 18 gesehen haben. Es ist auffallend, daß ihm der Gedanke an Strömungsströme hier entgangen ist. Er hatte sich zwar vorgenommen, die Erscheinung auch auf die Existenz von Strömungsströmen hin zu untersuchen, hat die Anwendung aber nur auf das Gleiten des Fallkörpers entlang der Röhrenwand gemacht[58]). Ich hatte schon früher erwähnt (S. 32), daß ein kleiner allererster Ausschlag eben dann erfolgt, wenn beim Umdrehen der Röhre die Teilchen einen Augenblick lang Gelegenheit haben, auf der oberen Elektrode, von der sie gerade abfallen sollen, zu gleiten, diese zu reiben, und daß der Sinn dieses Ausschlags stets derselbe war, wie beim Auffallen des Fallkörpers, wenn die Röhre nicht umgedreht, sondern nur geneigt wurde, so daß die Teilchen auf der Elektrode hinglitten. Ich erachte nach meinen Beobachtungen (in Übereinstimmung mit Billiter), daß — alle Doppelschichten im Apparat als gleichartig vorausgesetzt! — in der Regel der durch das Reiben der Elektrode ausgelöste Effekt (der Strömungsstrom) bei weitem größer ist, als der durch das Fallen der Teilchen selbst erzeugte[59]); und das muß um so eher zutreffen, je stärker gleichsinnig geladen der Fallkörper ist. Aus den Einzelversuchen läßt sich schätzen, daß diese Wirkung auf der Elektrodenoberfläche, falls dort keine Auflösung stattfindet, wenigstens 3—5 mal größer ist, als die durch das Fallen in der Flüssigkeit hervorgerufene; keinesfalls ist sie die alleinige!

Nun ist aber die Adsorption, also auch die Natur der Doppelschicht, weitgehend von dem adsorbierenden Stoffe abhängig. Das ist eine noch fast völlig ungeklärte Frage, auf die ich darum nicht näher eingehen kann; ich erinnere nur wieder an die Versuche von Perrin[60]) und neuere Ver-

[57]) Drud. Ann. **11**, 945 ff. (1903).
[58]) Drud. Ann. **11**, 939. (1903).
[59]) Drud. Ann. **11**, 946. (1903)
[60]) loc cit.

suche, die Freundlich[61]) zusammengestellt hat. Es ist jedenfalls einleuchtend, daß die Adsorptionsdoppelschicht auf dem Fallkörper und die auf der Elektrode gelegentlich ungleichartig sind, d. h. daß beispielsweise am Fallkörper negative, an den Elektroden aber positive Ionen adsorbiert sind. Vorhin hatten wir gesehen, daß sich die Wirkungen aus dem Falle der Teilchen und dem Reiben an der Elektrode addieren. Bei ungleichartigen Doppelschichten werden sie sich subtrahieren, oder es wird erst ein Stromstoß im einen, sodann ein zweiter Stromstoß im andern Sinne erfolgen. Dies ist eine der Möglichkeiten, um die Zipfelkurven oder die Schwingungskurven, zugleich auch Figur 6c zu erklären. Nur weil es zur Zeit völlig ungewiß ist, welchem der beiden Vorgänge der erste und welchem der zweite Stromstoß zuzuschreiben ist, hat bei dem früher geschilderten Verlauf weder dem einen noch dem andern Zipfelast der Vorzug gegeben werden können, sondern hat auf den schließlich resultierenden Effekt einzig Bedacht genommen werden müssen. Aus dieser notwendigen Willkür ergeben sich vielleicht manche Abweichungen von der Erwartung.

Bisher haben sich alle unsere theoretischen Betrachtungen auf die Voraussetzung bezogen, daß vor dem Fallen alles im Gleichgewichte sei, daß wir es mit konstanten Ausschlägen zu tun haben. Das Adsorbieren ist indessen ein Geschwindigkeitsvorgang; er ist jedenfalls von der Diffusionsgeschwindigkeit der zu adsorbierenden Ionen abhängig, und es ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch der Adsorptionsvorgang einen logarithmischen Zeitverlauf zeigt. Ist aber in unseren Versuchen die Doppelschicht überhaupt noch in der Bildung begriffen, so ist es klar, daß auch die Ausschläge sich stetig (steigend oder fallend) ändern müssen, und zwar logarithmisch, wie ja das Material erkennen läßt.

---

[61]) Freundlich: Kapillarchemie, Leipzig 1909

Das war stets der Fall am Anfang jeder Versuchsreihe. Es gilt genau ebensogut für die früher als Diffusionsvorgänge gekennzeichneten Erscheinungen, — besonders die Spülversuche mit destilliertem Wasser (S. 78 ff.). Tritt gar während der Zeit eine Umkehrung in den Belegungen der Doppelschicht ein, so wird innerhalb einer Beobachtungsreihe oder zwischen zweien ein Zeichenwechsel eintreten müssen, wie wir ihn vielfach beobachtet haben. — Hat der Fallkörper, besonders ein Pulver, längere Zeit auf einer Stelle geruht, so findet durch analytisch belanglose Lösungsvorgänge eine geringe Konzentrationsänderung in nächster Nähe statt, die aber groß genug ist, um beim Wiederfallenlassen der Teilchen abermals zu einer Änderung der Ausschlagsgröße Anlaß zu geben, ganz so, wie es unsere Beobachtungen zeigen. Aus dem Umstande, daß beim Auffallen der Teilchen auf die Elektrode auch eine Konzentrationsänderung — allerdings anderen Ursprungs — hervorgerufen und beim Liegenbleiben wegen der Erschwerung der Diffusion aufrecht erhalten wird, läßt sich sehr wahrscheinlich die oft recht lange Dauer der beobachteten Ströme erklären.

Es ist Billiters unbestreitbares Verdienst, etliche von diesen Erscheinungen und einige dazu zum ersten Male gesehen und geschildert und mehrere davon in seiner Untersuchung der Methode experimentell festgelegt zu haben[62]). Schade, daß er, von anderen Erwartungen voreingenommen, sie mißdeutet und ihren Sinn verkannt hat, so daß seine Theorie für die Erklärung der Dornschen Versuche und meiner Versuche mit fallendem Chromchlorid oder Kieselsäure oder Diamanten gänzlich versagt.

Obige Betrachtungen treffen indessen auch für Metallteilchen zu, denn diese verhalten sich nicht anders als alle anderen Stoffe, solange wir es eben nur mit der Adsorptionsdoppelschicht zu tun haben; und genau wie jeder andere Stoff haben sie ihr spezifisches Adsorptionsvermögen, nach welchem sich der Aufbau der Doppelschicht regelt. Man erinnere sich

[62]) J. Billitzer: Drud. Ann. **11**, 937—956, (1903).

hier der Versuche mit Silberspiralen und Eosin oder Kristallviolett.

Wie die Erscheinungen zu erklären sind, wenn Lösungsvorgänge eine Rolle spielen, dürfte nach dem heutigen Stande unserer Erfahrung kaum zu entscheiden sein. Es kann zunächst nur festgehalten werden, daß der Strom in den höheren Konzentrationen von Salpetersäure, Ammoniak und Cyankalium gerade umgekehrt geht und weitaus größer ist, wie in den verdünnteren, wo wir es mit regulären Adsorptionseffekten zu tun haben; daß ferner in diesen höheren Konzentrationen ein Gegensatz im Stromsinne zwischen Salpetersäure einerseits und Ammoniak und Cyankalium andererseits besteht, wobei auf den gleichzeitigen Gegensatz, sei es in der Reaktion, sei es in der Komplexionenbildung nur hingewiesen werden kann; und daß endlich in einer Reihe von Cyankaliumlösungen verschiedener Konzentrationen der durch das Fallen der Teilchen erzeugte Strom gerade umgekehrt geht als bei den entsprechenden Konzentrationen in der Tropfelektrode.

Ist der Lösungsvorgang vermindert, aber nicht aufgehoben, so daß sich Metalldoppelschicht und Adsorptionsdoppelschicht gegenseitig beeinflussen, so treten die starken Schwankungen im Stromsinn auf, wie sie z. B. das tausendstel normale Cyankalium zwischen Silber so reizvoll zeigt. Die unangreifbaren Graphitelektroden konnten in Cyankalium nicht, wie das Silber, Ionen bilden. Für sie kam nur die Adsorptionsdoppelschicht in Betracht, und daher wurden nur die winzigen Ausschläge erhalten.

Es ist ersichtlich, daß die Konzentration der Elektrodenmetallionen in Bezug auf die Adsorption sehr wohl eine gewisse Rolle spielen kann, aber eben nicht in dem Sinne eines Nullpunktes des Metallpotentials, wie Billiter annimmt. Vielmehr wird diese Rolle um so weniger gespielt, je mehr die Konzentration der Metallionen zurücktritt, denn dann überwiegen die durch die anderen Ionen bewirkten Effekte immer mehr. Danach ist es zu verstehen, daß wir selbst dann, wenn von Lösung zu Lösung die Konzentration der Metall-

ionen verändert wird, und alles andere gleich bleibt, in der Reihe dieser Lösungen und ihrer Potentiale gegen das Metall eine Umkehr des Stromsinnes erhalten können, die jedoch mit einer Zeichenänderung der Nernstschen Doppelschicht nichts zu tun hat (NH_3!).

Alle Erscheinungen, die Billiter beobachtet hat, werden in der Tat eingetreten sein, aber ich finde nicht, daß irgend eine Deutung, die ihnen Billiter gibt, durch die Erwägungen dieses Kapitels nicht besser ersetzt würde. Ja, man kann sogar soweit gehen, ganze lange Abschnitte der Billiterschen Abhandlung[63]) Wort für Wort zu übernehmen, wenn man ihnen nur unsere vorigen Gedanken unterlegt, ohne sich im geringsten von der Wahrheit zu entfernen. Diese Erwägungen treffen aber andererseits auch auf alle unsere experimentellen Beobachtungen restlos zu.

Unser Gedankengang ist aber auch auf alle die Vorgänge anwendbar, die wir als verwandt mit der Stromerzeugung durch fallende Teilchen angesehen haben. Besonders können die Strömungsströme, die Elektroendosmose, Kataphorese, Wanderung der Kolloide im Stromgefälle usw., überhaupt Bewegungserscheinungen, ganz allgemein von diesem Gesichtspunkt aus erklärt werden. Geht man etwa den Untersuchungen Perrins zur Elektroendosmose im einzelnen nach, so findet man überall die Abhängigkeit der Vorgänge von der Adsorption. Vielleicht auch lassen sich hierdurch die frappanten Erscheinungen erklären, die Quincke bei ungleichzeitigem Eintauchen von Elektroden in den Elektrolyten beobachtet hat[64]). Wir können darum ohne Gefahr für die Wahrheit des Geschehens alle diese Erscheinungen dem kausalen Sammelbegriffe der Adsorptionsströme oder Adsorptionspotentiale unterordnen. Das gilt in gleicher Weise für die Untersuchungen Knoblauchs[65]).

[63]) Drud. Ann. **11**, 937—956. (1903).
[64]) G. Quincke: Pogg. Ann. **153**, 161—205, (1874).
[65]) loc. cit.

Noch sei zur Vermeidung von Mißverständnissen festgestellt, daß entgegen Billiters Behauptung[66]) von einer direkten Beeinflussung durch die Beweglichkeit der Ionen an keiner Stelle der früheren Veröffentlichung[67]) die Rede war.

[66]) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 440, (1909).

[67]) Freundlich u. Mäkelt, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 161—165. (1909).

Zusammenfassung.

Experimenteller Teil.

Eine gewisse Zahl der Versuche Billiters über die Stromerzeugung durch fallende Silberteilchen in Salzlösungen sind im Hinblick auf die von ihm erhaltene Zeichenumkehr möglichst genau wiederholt, ergänzt und variiert worden.

Da vorauszusehen war, daß es sich hierbei um reibungselektrische und nicht um elektromotorische Vorgänge handeln müsse, sind durch Veränderung der Lösungen und der Fallkörper Versuche angestellt worden, die einen besonders starken Einfluß der Beladungen durch Wasserstoff- oder Hydroxylionen erkennen ließen. Weiter hat sich gezeigt, daß solche Ionen, die im Sinne der Regeln von Perrin über die Berührungselektrisierung oder bei Adsorptionsvorgängen besonders wirksam sind, auch hier eine hervorragende Rolle spielen, und endlich, daß die negative Beladung bevorzugt ist.

Im Zusammenhange damit ist erkannt worden, daß Metalle (Ag) sich hier, der Voraussicht entsprechend, genau so verhalten wie „indifferente" Stoffe ($CrCl_3$, SiO_2 usw.).

Zeichenwechsel in einer Reihe von Versuchslösungen können eintreten, doch ist eine Beziehung zwischen elektrolytischem Lösungsdruck und Ionendruck bei Metallen hier nicht erkennbar, ja sogar ausgeschlossen.

Demgemäß ist die Annahme des Billiterschen Nullpunkts des elektrolytischen Potentials unhaltbar und seine Deutung der Erscheinungen hinfällig. Das gilt auch für seine anderen Methoden.

Liegen Flüssigkeiten vor, die auf den Fallkörper und besonders auf die Elektroden lösend einwirken, so wird die ganze Erscheinung wesentlich geändert entsprechend dem Grade dieser Auflösung. Die Größenordnung der Stromstärken ist höher.

Auch Diffusionsvorgänge können die gesuchten Erscheinungen der Größe und dem Zeichen nach verändern.

Theoretischer Teil.

Alle Ergebnisse führen zu der Annahme, oder bestätigen sie, daß man es hier mit einer ganz anderen Doppelschicht als der durch den Nernstschen Potentialsprung Metall/Metallion gekennzeichneten zu tun hat, nämlich mit einer Adsorptionsdoppelschicht, deren eine Belegung, aus adsorbierten Ionen gebildet, dem festen Körper, auch dem Metalle, fest anliegt, während die andere von entgegengesetzter Ladung ebenfalls aus Ionen gebildet ist, bei der Bewegung eine Verschiebung erfährt und so zur Auslösung der elektrischen Effekte Anlaß gibt.

Diese Effekte rühren sowohl von dem Fallen der Teilchen durch die Flüssigkeit her, wie auch, und zwar überwiegend von dem Reiben der Elektrode durch den Fallkörper im Sinne von Strömungsströmen.

Je nach dem Aufbau der Doppelschicht auf dem Fallkörper einerseits und auf der Elektrode andererseits können die mannigfaltigsten Erscheinungen in der Stromzeitkurve erzeugt werden (Zipfelkurven usw.).

Die Annahme der Adsorptionsdoppelschicht kann ohne Widerspruch mit den Erfahrungstatsachen auf die verwandten Erscheinungen der Elektroendosmose, Kataphorese, Strömungsströme, Wanderung kolloider Teilchen in Stromgefälle, des Fallens von Tropfen in Gasen, der Knoblauchschen Reibungsvorgänge usw. übertragen werden. Alle diese Erscheinungen können unter die elektrischen Wirkungen der Adsorption bei der Bewegung zusammengefaßt werden.

Die vielfach beobachteten Unterschiede in der Wirkungsweise der Tropfelektroden sind höchst wahrscheinlich auch auf Adsorptionseffekte wie bei den fallenden Teilchen zurückzuführen. Die Feststellung des absoluten Nullpunkts des Potentials durch Palmaer kann deshalb noch ebensowenig wie bei der Elektrokapillarkurve als völlig sicher gelten.

Für die lebhafte Teilnahme, die Herr Prof. Dr. Le Blanc dieser Arbeit jederzeit gewidmet hat, sei es mir gestattet, an dieser Stelle meinen ergebensten Dank zu sagen.

Vor allem aber danke ich Herrn Privatdozenten Dr. Freundlich, der mich auf diesen Gegenstand hingewiesen und durch reiche Anregungen den Fortgang der Arbeit vorzüglich gefördert hat.

Den Herren Privatdozenten Dr. Böttger und Dr. Drucker, die mich durch Rat und lehrreiche Hinweise stets auf das liebenswürdigste unterstützt haben, sage ich ebenfalls meinen besten Dank.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität. Oktober 1909.

Lebenslauf.

Ich, Ehrhart Mäkelt, geboren in Dresden am 8. November 1878 als Sohn des inzwischen verstorbenen Prokuristen Friedr. Aug. Mäkelt der Aktien-Gesellschaft für Glasindustrie vorm. Friedr. Siemens, Dresden, ev.-luth. Konfession, habe in meiner Heimat die vier untersten Klassen der Bürgerschule und hierauf das Annenrealgymnasium von Sexta bis Untertertia besucht, habe alsdann, dem elterlichen Wunsche folgend, einen dreijährigen Unterricht an der Öffentlichen Handelslehranstalt der Dresdner Kaufmannschaft genossen, worauf ich das Zeugnis für die Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst erhielt. Von Ostern 1896—1899 war ich bei obengenannter Firma kaufmännisch tätig und bezog hierauf die Handelshochschule zu Leipzig. Nach zweijährigem Besuch derselben widmete ich mich von Ostern 1901 ab an der Universität Leipzig dem Studium der Naturwissenschaften, vorzugsweise der Chemie, bereitete mich aber nebenher privatim für die Ablegung der Reifeprüfung vor, die ich 1904 am Realgymnasium zu Borna bestand. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren: Wislicenus, Ostwald, Le Blanc, Luther, Bodenstein, Wagner, Böttger, Drucker, Freundlich, Schall, Wiener, Neumann, Hausdorff, Zirkel, Credner, Felix, Pfeffer, Chun, Liebmann, O. Fischer; Heinze, Wundt, Lamprecht, Volkelt, A. Köster, Elster, Seydel, Windscheid, Hasse, Bücher, Stieda, Weule, Eulenburg, Pohle, Friedberg, Sohm, Häpe.